

**ANNALEN**  
DER  
**P H Y S I K**  
UND  
**C H E M I E.**

---

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

**J. C. POGGENDORFF.**

HUNDERTVIERUNDVIERZIGSTER BAND.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERTZWANZIGSTER.

NEBST SIEBEN FIGURENTAFELN.



LEIPZIG, 1872

VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.

THE

LIBRARY

OF THE

UNIVERSITY OF

CHICAGO

1873



1873

CHICAGO

**ANNALEN**  
DER  
**P H Y S I K**  
UND  
**C H E M I E.**

---

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

**J. C. POGGENDORFF.**

**HUNDERTVIERUNDVIERZIGSTER BAND.**

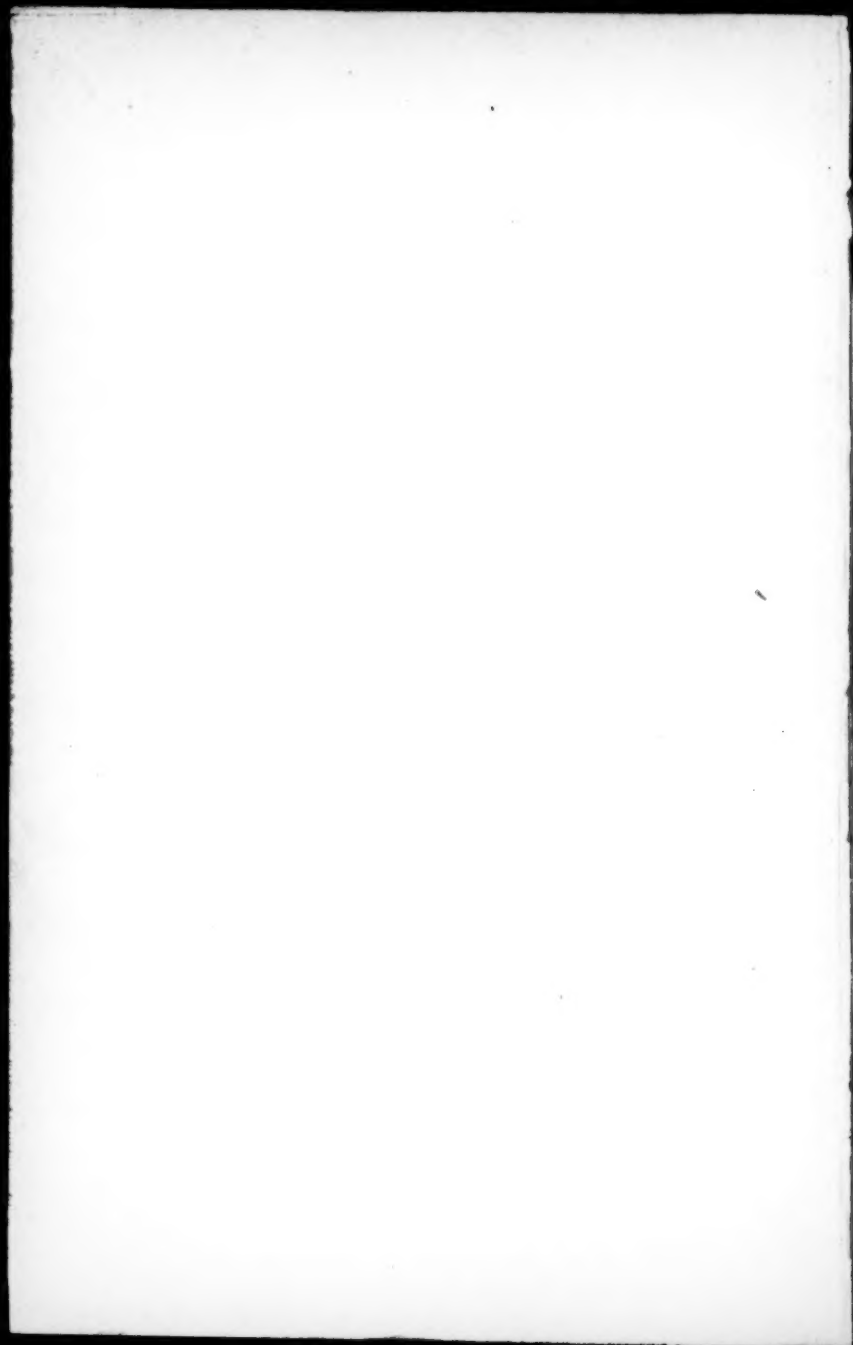
**DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERTZWANZIGSTER.**

**NEBST SIEBEN FIGURENTAFELN.**



**LEIPZIG, 1872**

**VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.**





~~# J 2~~  
QC  
1  
A613

**ANNALEN**  
**DER**  
**PHYSIK UND CHEMIE.**

**BAND CXLIV.**

THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY

ASTOR LENOX TILDEN FOUNDATION

1894

THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY  
ASTOR LENOX TILDEN FOUNDATION  
1894

THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY  
ASTOR LENOX TILDEN FOUNDATION  
1894

THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY  
ASTOR LENOX TILDEN FOUNDATION  
1894

THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY  
ASTOR LENOX TILDEN FOUNDATION  
1894

THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY  
ASTOR LENOX TILDEN FOUNDATION  
1894

THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY  
ASTOR LENOX TILDEN FOUNDATION  
1894

THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY  
ASTOR LENOX TILDEN FOUNDATION  
1894

# Inhalt

des Bandes CXLIV der Annalen der Physik und Chemie.

## Erstes Stück.

	Seite
I. Ueber Elektrolyse und Elektricitätsleitung durch Flüssigkeiten; von G. Quincke . . . . .	1
II. Ueber Apparate und Beobachtungsmethoden für krystallographisch- optische Untersuchungen; von P. Groth . . . . .	34
III. Ueber die Zusammensetzung der natürlichen Tantal- und Niob- verbindungen, zunächst des Tantals, Columbites und Pyrochlores; von C. Rammelsberg . . . . .	56
IV. Ueber die innere Beschaffenheit der Gase; von G. Hanae- mann . . . . .	82
V. Ueber den Einfluss der astronomischen Bewegungen auf die op- tischen Erscheinungen; von E. Ketteler . . . . .	109
1. Zum Doppler'schen Princip S. 110.	
VI. Ueber anomale Dispersion (dritte Mittheilung); von A. Kundt	128
VII. Methode zur Füllung von Barometerröhren ohne Auskochen und ohne Gefahr des Zerspringens; von H. Wild . . . . .	137
VIII. Beiträge zur Mikromineralogie; von A. v. Lasaulx . . . . .	142
(Geschlossen am 20. October 1871)	

## Zweites Stück.

I. Ueber Elektrolyse und Elektricitätsleitung durch Flüssigkeiten; von G. Quincke . . . . .	161
II. Ueber die Zusammensetzung der natürlichen Tantal- und Niob- verbindungen, zunächst des Tantalits, Columbites und Pyrochlores; von C. Rammelsberg (Schluss) . . . . .	191

	Seite
III. Ueber die Einwirkung des Lichtes auf Brom und Chlor; von B. Budde . . . . .	213
IV. Mineralogische Mittheilungen; von G. vom Rath (Fortsetzung X)	219
50. Ueber die chemische Zusammensetzung der Kalknatron- feldspäthe, ein Beitrag zur Lehre der Isomorphie S. 219.	
V. Zur Theorie der Körperfarben; von W. Stein . . . . .	260
VI. Bemerkung zu der Prioritätsreclamation des Hrn. Boltzmann; von R. Clausius . . . . .	265
VII. Ueber die Wärme-Entwicklung beim Ausziehen des Kautschuks; von E. Villari . . . . .	274
VIII. Ueber den Einfluß der Wärme auf die Elasticität des Kaut- schuks; von J. Schmulewitsch . . . . .	280
IX. Ueber den Einfluß der astronomischen Bewegungen auf die op- tischen Erscheinungen; von E. Ketteler . . . . .	287
2. Die Aberration der Lichtbrechung.	
X. Ueber die Spectra der einfachen Gase; von A. J. Ångström . . . . .	300
XI. Der Kukuksruf in akustischer Beziehung; von J. Oppel . . . . .	307
XII. Ueber die Darstellung von Collodiumpapier; von E. Zettnow . . . . .	310
XIII. Ueber die mikroskopische Zusammensetzung von Thonschiefer und Dachschiefer; von F. Zirkel . . . . .	319
XIV. Ueber das Gefrieren des Wassers; von J. Boussingault . . . . .	326
XV. Bemerkung über das von Hrn. Zettnow beschriebene Chrom- orychlorid; von J. E. Thorpe . . . . .	329
XVI. Bemerkungen zu einem Aufsatz des Hrn. Wernicke; von Schultz-Sellack . . . . .	331
XVII. Chromatische Polarisirung der Hagelkörner; von J. Müller . . . . .	333
XVIII. Ueber die Anwendung cylindrischer Linsen bei Spectralbeob- achtungen; von L. Schönn . . . . .	334
XIX. Die Wärmeverhältnisse in tönenden Luftsäulen; von H. Schnee- beli . . . . .	335
(Geschlossen am 2. December 1871.)	

### Drittes Stück.

1. Ueber das Bildungsgesetz der Lichtenberg'schen Figuren; von W. v. Bezold . . . . .	337
--	-----

	Seite
II. Ueber den Einfluss der astronomischen Bewegungen auf die optischen Erscheinungen; von E. Ketteler . . . . .	363
3. Zur Theorie der einfach brechenden Mittel mit extraordinärem Strahle.	
III. Mineralogische Mittheilungen; von G. von Rath (Fortsetzung X)	375
51. Ueber die chemische Zusammensetzung einiger Orthoklase, S. 375. — 52. Ueber den Ersbyrit von Pargas, S. 384. — 53. Ueber ein Vorkommen von Sahlit in den Penninischen Alpen, S. 387. — 54. Ein interessanter Wollastonit-Auswürfling vom Monte Somma, S. 390. — 55. Ueber den Alophan von Dehrn in Nassau, S. 393.	
IV. Ueber die angeblichen Dunstbläschen in der Atmosphäre; von J. Kober . . . . .	395
V. Elementare Ableitung der Grundgleichung der dynamischen Gastheorie; von L. Pfaunder . . . . .	428
VI. Eine merkwürdige Beobachtung am Goldblattelektroskop; von A. Forster . . . . .	439
VII. Ueber die Einwirkung der Elektrizität auf Flüssigkeitsstrahlen; von W. Beetz . . . . .	443
VIII. Ueber die spektroskopische Beobachtung der Rotation der Sonne, und ein neues Reversionsspektroskop; von F. Zöllner .	449
IX. Ueber zwei neue Methoden zur Höhenmessung der Wolken; von W. Feüssner . . . . .	456
X. Ein einfacher Thermoregulator; von E. Reichert . . . . .	467
XI. Ueber eine Bestimmungsweise der Dichtigkeit einer Flüssigkeit in einem geschlossenen Raum; von F. J. Stamkart . . . . .	470
XII. Ueber den Ton des Ohrenklingens; von J. J. Oppel . . . . .	476
XIII. Ungewöhnliche Ozonbildung; von Pinens . . . . .	480
(Geschlossen am 2. Januar 1871.)	

#### Viertes Stück.

I. Ueber die Spectra einiger Gase in Geißler'schen Röhren; von A. Wüllner . . . . .	481
Nachtrag, die Einwürfe des Hrn. Ångström betreffend, S. 520.	

II. Ueber das Bildungsgesetz der Lichtenberg'schen Figuren; von W. v. Bezold (Schluß) . . . . .	526
III. Ueber den Einfluß der astronomischen Bewegungen auf die optischen Erscheinungen; von E. Ketteler . . . . .	550
4. Erweiterung des Doppler'schen Principa.	
IV. Mineralogische Mittheilungen; von G. vom Rath (Fortsetzung X, Schluß) . . . . .	563
56. Ueber Humitkrystalle von Nya Kopparberg, S. 563.	
— 57. Ein Fund von Gadolinit im Radauthale, S. 576 —	
58. Ueber einen Zwillingskrystall von Zinkoxyd, S. 580. —	
59. Eisenkies von Chichiliane, S. 582. — 60. Ueber den Astrakanit (Simonyit) von Stäfsfurt, S. 586.	
Anm. 1) Zusammensetzung des Babingtonits von Herbornseelbach, nach Dr. Jehn, S. 594. 2) Zusammensetzung des Euxenits von Hitteroe, nach Dr. Jehn, S. 595. 3) Ein zweiter Perowskit-Krystall vom Wildkreuzjoch, S. 595.	
4) Zinnstein im grönländischen Kryolith, S. 596.	
V. Ueber die Vertheilung der Elektricität an den Scheiben der Holta'schen Maschine und über eine vortheilhafte Abänderung in der Einrichtung derselben; von Th. Schwedoff . . . . .	597
VI. Ueber die Abschwächung der chemischen Kraft des Wasserstoffs und des Kohlenoxyds bei der Reduction des Eisenoxyduloxys durch Beimengung fremder Gase; von W. Müller . . . . .	609
VII. Ueber die Verwendung des übermangansauren Kali in der galvanischen Batterie; von J. H. Koosen . . . . .	627
VIII. Resonirende Flammen; von H. Planeth . . . . .	639
IX. Bestimmung der horizontalen Componente des Erdmagnetismus auf chemischem Wege; von H. Schneebeli . . . . .	640
X. Berichtigung zu meiner Abhandlung; von Julius Thomsen . . . . .	643
XI. Elektrischer Tourbillon; von W. Grüel . . . . .	644

(Geschlossen am 8. Februar 1871.)

### Nachweis zu den Figurentafeln.

- Taf. I. — Groth, Fig. 1, S. 37; Fig. 2 u. 3, S. 44; Fig. 4, S. 49; Fig. 5, S. 52; Fig. 6, S. 53; Fig. 7 u. 8, S. 54; Fig. 9, S. 55.
- Taf. II. — Wild, Fig. 1, S. 139. — Pfaundler, Fig. 2, S. 429; Fig. 3, S. 433; Fig. 4, S. 435; Fig. 5, S. 437; Fig. 6, S. 438.
- Taf. III. — Kundt, Fig. 1 u. 2, S. 133; Fig. 3, 4, 5, 6 u. 7, S. 134; Fig. 8 u. 9, S. 134; Fig. 10, 11 u. 12, S. 135. — Lasaulx, Fig. 13, 14 u. 15, S. 149; Fig. 16, 17 u. 18, S. 151; Fig. 19, S. 154; Fig. 20, S. 155; Fig. 21, S. 156; Fig. 22, 23 u. 24, S. 157; Fig. 25, S. 158.
- Taf. IV. — Ketteler, Fig. 1, S. 290; Fig. 2, S. 293; Fig. 3, S. 295; Fig. 4, S. 299; Fig. 5, S. 364; Fig. 6, S. 367; Fig. 7, S. 368; Fig. 8, S. 372; Fig. 9, S. 373; Fig. 10, S. 551; Fig. 11, S. 552; Fig. 12, S. 553; Fig. 13, S. 555; Fig. 14, S. 558; Fig. 15, S. 560.
- Taf. V. — Bezold, Fig. 1 u. 2, S. 341; Fig. 3 u. 4, S. 342; Fig. 5 u. 6, S. 340; Fig. 7, S. 532; Fig. 8, S. 541; Fig. 9, S. 543; Fig. 10, S. 542; Fig. 11 u. 12, S. 543; Fig. 13, S. 544.
- Taf. VI. — Bezold, Fig. 1 u. 2, S. 355 (daselbst irrig als Fig. 14 u. 15, ohne Tafelbezeichnung aufgeführt); Fig. 3, 4 u. 5, S. 540. — Reichert, Fig. 6 u. 7, S. 468. — Stamkart, Fig. 8, S. 470. — Schwedoff, Fig. 9, S. 597; Fig. 10, S. 599; Fig. 11, 12 u. 13, S. 603; Fig. 14, S. 604; Fig. 15, S. 605; Fig. 16, S. 606; Fig. 17, S. 607.
- Taf. VII. — G. vom Rath, Siehe Erklärung S. 593.



## **Berichtigungen.**

---

**Zum Aufsatz von H. Vogelsang, Bd. CXLIII.**

- S. 626 Z 17 v. u. lies: leicht annehmbar statt: nicht annehmbar.  
S. 630 Z. 16 v. o. lies: der Krystalliten durch eine Modification statt: des  
Krystalliten durch seine Modification.  
S. 631 Z. 12 u. 13 v. u. lies: uns . . . dieser Wörter statt: nur . . . dieses  
Wortes.
-



---

I. *Ueber Elektrolyse und Elektricitätsleitung durch Flüssigkeiten; von G. Quincke.*

---

Vor einiger Zeit habe ich in einer Abhandlung »Ueber die Fortführung materieller Theilchen durch strömende Elektricität«<sup>1)</sup> zu zeigen gesucht, wie man eine Reihe von Bewegungserscheinungen, welche die strömende Elektricität hervorruft, auf einfache Weise erklären kann, wenn man eine Erregung von Elektricität nicht nur beim Contact von Metallen, sondern überhaupt beim Contact zweier heterogener Körper annimmt. Diese Annahme, welcher man meiner Meinung nach consequenter Weise machen muß, sobald sich keine bestimmten Gränzen zwischen den verschiedenen Stoffen in Bezug auf ihr elektrisches Verhalten ziehen lassen, erlaubt nun auch die Vorgänge bei der Elektricitätsleitung durch Elektrolyten in ähnlicher Weise aufzufassen, wie die in der erwähnten Abhandlung beschriebenen Erscheinungen. Die folgende Mittheilung, welche, die Versuche mit dem Thomson'schen Elektrometer ausgenommen, schon vor sechs Jahren niedergeschrieben wurde, ist eine Fortsetzung der früheren und soll zeigen, in wie weit die Uebereinstimmung der Theorie mit der Erfahrung nachgewiesen werden kann.

Wenn es auch nicht gelingt bei der Unkenntniß der Größe des Reibungswiderstandes und der Elektricitäts-erregung beim Contact der Molecule sämtliche Erscheinungen der Elektrolyse, z. B. das Faraday'sche Gesetz, vorher zu sagen (welcher Vorwurf übrigens meines Wissens

1) Pogg. Ann. Bd. 113. 1861. S. 513 sqq.

Poggendorff's Annal. Bd. CXLIV.

sämmtliche bisher aufgestellten Theorien treffen dürfte), so ist dies doch bei einer grossen Reihe von Erscheinungen der Fall, ohne dass man nöthig hätte neue Hypothesen zu Hülfe zu nehmen.

### §. 52.

Man stelle sich zunächst einen Elektrolyten vor von linearen Dimensionen, durch welchen ein constanter elektrischer Strom in der Richtung der positiven  $x$  fliesst. Unter einem Elektrolyten ist dabei ein Körper verstanden, der eine Aenderung seiner chemischen Beschaffenheit an einer oder mehreren Stellen erleidet, wenn ein elektrischer Strom durch denselben hindurchgeht. Um die Vorstellung zu fixiren soll ein Salz, z. B. Chlornatrium in einem Lösungsmittel, etwa Wasser, gelöst, dieser Elektrolyt seyn.

Kein Stoff in der Natur ist ein vollkommener Isolator. Alle Stoffe ohne Ausnahme sind Leiter der Elektricität wie die Metalle, nur setzen sie der Bewegung der elektrischen Flüssigkeit ein grösseres Hinderniss entgegen wie die Metalle. Ob ausserdem noch eine andere Leitung, eine sogenannte elektrolytische möglich ist, ist eine andere Frage, die die weitere Untersuchung zu lösen hat.

Vorausgesetzt wird, dass jedem der beiden Theilmoleküle, aus dem ein Gesamtmolekül des Elektrolyten besteht, also hier jedem Molekül Chlor und jedem Molekül Natrium eine bestimmte Quantität freier Elektricität zukommt, und zwar soll jedes Natrium-Molekül die freie Elektricitätsmenge  $\epsilon$ , jedes Chlor-Molekül die freie Elektricitätsmenge  $\epsilon$  haben.

Diese freie Elektricität rührt her von der verschiedenen Anziehung, die Natrium, Chlor, Wasserstoff und Sauerstoff, die sich gleichzeitig nebeneinander an derselben Stelle des Raumes vorfinden, auf die beiden elektrischen Flüssigkeiten ausüben. Wie bei der Erregung der Elektricität durch den Contact verschiedenartiger Metalle kann diese Anziehung, also auch die freie Elektricität jedes Theilmoleküles, von der Temperatur der sich berührenden Körper

abbän  
mitte  
Elek  
könn  
seyn  
E  
Kraft

wo d  
rechn  
den  
halb  
Pote  
eben  
cität  
(Ver  
zwar  
tät;  
und  
der,  
üben  
liege  
stan  
dabe  
gülti  
des  
sigke  
auf

tricit  
Mole  
die  
an d  
Reih  
sehr  
nehr

abhängen, und kann mit der Beschaffenheit des Lösungsmittels sich ändern. Gröfse und Vorzeichen der beiden Elektricitätsmassen  $\epsilon$  und  $\epsilon'$  bleiben noch zu bestimmen, können aber im allgemeinen beide gleich oder verschieden seyn.

Eine jede der beiden Elektricitätsmassen wird mit einer Kraft bewegt werden

$$-\frac{dV}{dx} \epsilon \text{ und } -\frac{dV}{dx} \epsilon',$$

wo die Kraft positiv in der Richtung der positiven  $x$  gerechnet ist, und  $V$  das Potential der freien Elektricität für den betreffenden Querschnitt des Leiters bezeichnet. Innerhalb desselben Querschnitts des linearen Leiters ist das Potential  $V$  constant, und rührt bei den Elektrolyten, ebenso wie bei den Metallen nur von der freien Elektricität her, die sich an der Oberfläche des Leiters befindet. (Vergl. §. 57 u. flg.). Innerhalb des Leiters befindet sich zwar auf den verschiedenen Theilmoleculen freie Elektricität; es liegen aber an derselben Stelle im Raum gleiche und entgegengesetzte Elektricitätsmassen so nahe bei einander, daß sie gleiche und entgegengesetzte Wirkung ausüben und sich also in ihrer Wirkung auf andere entfernt liegende Elektricitätstheilchen zerstören. Wenn ein *constanter* elektrischer Strom durch den Leiter fließt, ist es dabei für die vorliegenden Betrachtungen vollkommen gleichgültig, ob die freie Elektricität an der äußeren Oberfläche des Leiters sich durch mechanische Verschiebung von Flüssigkeitstheilchen, welche Träger der Elektricität sind, oder auf andere Weise angesammelt hat.

Da die auf den einzelnen Moleculen befindlichen Elektricitätsmengen sich nur langsam oder schwierig von einem Molecul zu einem anderen begeben können, so werden die Elektricitätsmengen  $\epsilon$  und  $\epsilon'$  die Theilmoleculen (Ionen), an denen sie haften, mit sich fortziehen, und wegen der Reibung gegen die umgebende Flüssigkeit werden beide sehr bald eine constante mittlere Geschwindigkeit annehmen.

## Diese constanten Geschwindigkeiten

$$(1) \quad v = -C \cdot \frac{dV}{dx} \epsilon \text{ und } v' = -C \frac{dV}{dx} \epsilon'$$

werden die Richtung der auf die elektrischen Massen  $\epsilon$  und  $\epsilon'$  wirkenden Kräfte haben, und mit diesen Massen ihr Vorzeichen, d. h. also ihre Richtung ändern. Die Constante  $C$ , welche die Geschwindigkeit eines solchen materiellen Theilmoleculs und der daran haftenden Elektricitätsmenge  $\epsilon$  bestimmt, hängt aufser von der Gröfse der bewegten Masse auch von der Reibung gegen die umgebende Flüssigkeit und der gröfseren oder geringeren Schwierigkeit ab, mit der sich die elektrische Masse  $\epsilon$  von dem materiellen Theilmolecul selbst trennt.

Die Kraft, mit welcher die beiden Theilmoleculé, hier also Chlor und Natrium, getrennt werden, kann proportional der relativen mittleren (vergl. §. 54) Geschwindigkeit beider Theilmoleculé gesetzt werden und ist bei einem bestimmten Abstand derselben

$$(2) \quad K = A(v - v') = -\frac{dV}{dx} (B\epsilon - B'\epsilon'),$$

wo  $A$  und  $B = AC$  Constante bedeuten.

Nennt man  $q$  den Querschnitt,  $\lambda$  die Leitungsfähigkeit der ganzen Flüssigkeit,  $i$  die Stromintensität, so ist <sup>1)</sup>

$$(3) \quad \frac{dV}{dx} = -\frac{i}{\lambda q}$$

und es wird

$$(4) \quad K = \frac{i}{\lambda q} \cdot \frac{B\epsilon - B'\epsilon'}{\lambda},$$

d. h. die Kraft, welche die Theilmoleculé oder die sogenannten Ionen desselben Elektrolyten zu trennen strebt, ist um so gröfser, je gröfser die Stromdichtigkeit ist, wenn man unter Stromdichtigkeit wie gewöhnlich den Quotienten aus Stromintensität und Querschnitt versteht.

Es würden darnach Stoffe, die für bestimmte Ströme Isolatoren sind, bei passender Vergröfserung der Stromdich-

1) Vergl. Pogg. Ann. Bd. 113, S. 586 §. 46 und Kirchhoff, Pogg. Ann. Bd. 75, S. 191.

tigkeit  $\frac{i}{q}$  Leiter werden, und eine Zersetzung erleiden.

Die letztere würde eintreten, sobald die Kraft  $K$  größer als die Anziehung wird, welche in Folge der chemischen Molecularkräfte die beiden Theilmoleküle auf einander ausüben.

### §. 53.

Angenommen, es rühre der elektrische Strom  $i$  in dem linearen Leiter, dem elektrolysirten Flüssigkeitsfaden, von einer  $n$ gliedrigen Grove'schen Säule her.  $G$  sey die elektromotorische Kraft eines Elements,  $l$  die Länge des vom Strom durchflossenen Flüssigkeitsfadens,  $W$  der Widerstand der metallischen Leitung und der Kette, so ist nach dem Ohm'schen Gesetz

$$i = \frac{nG}{\frac{l}{\lambda q} + W}$$

und diesen Werth in die Gl. 4 eingesetzt, giebt

$$(5) \quad K = \frac{nG}{l + W \cdot \lambda q} (B\varepsilon - B'\varepsilon').$$

Ist der Widerstand  $W$ , wie das häufig der Fall ist, sehr klein gegen den Widerstand der elektrolysirten Flüssigkeitssäule, so geht der Ausdruck 5 über in

$$(6) \quad K = \frac{nG}{l} (B\varepsilon - B'\varepsilon').$$

die Kraft, welche die Theilmoleküle (die Ionen) zu trennen strebt, nimmt also mit der elektromotorischen Kraft der angewandten Kette zu, ist umgekehrt proportional der Länge des elektrolysirten Flüssigkeitsfadens, aber unabhängig von dem Querschnitt desselben und der Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit.

Ist der Widerstand der Kette und der metallischen Leitung gegen den Widerstand des elektrolysirten Flüssigkeitsfadens nicht zu vernachlässigen, so ist die Kraft  $K$  noch kleiner, als der Ausdruck 6 angiebt.

Dabei hängt diese Kraft wesentlich von  $\epsilon$  und  $\epsilon'$  ab. Hat man es mit festen Körpern zu thun, wo die Theilmoleculc sehr schwer oder gar nicht beweglich sind, und die Constanten  $BB'$  den Werth 0 haben, so ist auch  $K=0$ , es findet keine elektrochemische Zersetzung des Gesamtmoleculs statt.

#### §. 54.

Wenn nun jedes Chlor- und jedes Natrium-Molecul mit einer gewissen Geschwindigkeit sich bewegt, so wird die relative Geschwindigkeit dieser Theilmoleculc durch die anziehenden Kräfte, die Chlor und Natrium auf einander ausüben, verzögert werden. Andererseits wird aber die Anziehung gegen die benachbarten Natrium- oder Chlor-Theilchen des folgenden respective vorhergehenden Gesamtmoleculs diese Geschwindigkeit in gleichem Maasse wieder vermehren. Man kann also annehmen, dafs, wenn überhaupt der Elektrolyt zersetzt wird, und die Electricität elektrolytisch leitet, die Theilchen mit einer mittleren constanten relativen Geschwindigkeit an einander vorbeigehen werden.

Sind in der Volumeneinheit Flüssigkeit  $\alpha$  Gewichtstheile Natrium und  $\alpha'$  Chlor enthalten, so stehen  $\alpha$  und  $\alpha'$  im Verhältnifs der chemischen Aequivalentgewichte zu einander. Ist  $M$  die ganze Menge des einen Ionen Natrium, und  $M'$  die des anderen Chlor, die in der Richtung der positiven  $x$  auf der Längeneinheit des Flüssigkeitsfadens fortgeführt werden, so hat man

$$(7) \quad \begin{cases} M = q\alpha v = -C\epsilon \cdot q\alpha \cdot \frac{dV}{dx} \\ M' = q\alpha' v' = -C'\epsilon' \cdot q\alpha' \cdot \frac{dV}{dx} \end{cases}$$

oder für  $\frac{dV}{dx}$  seinen Werth aus Gleichung (3) gesetzt:

$$(8) \quad \begin{cases} M = i\alpha \frac{C\epsilon}{\lambda} \\ M' = i\alpha' \frac{C'\epsilon'}{\lambda} \end{cases}$$



wo die Werthe  $M$  und  $M'$  ebenso, wie die betreffenden  $\varepsilon$  oder  $\varepsilon'$ , positiv oder negativ seyn können.

In der Mitte des Flüssigkeitsfadens wird die Zusammensetzung und Concentration nicht geändert, denn für jede Menge  $M$  oder  $M'$ , die aus einem Querschnitt austritt, tritt von der anderen Seite aus dem benachbarten Querschnitt dieselbe Menge  $M$  oder  $M'$  wieder ein. Anders ist es aber an den Elektroden, an den Enden des Flüssigkeitsfadens, wo der elektrische Strom ein- und austritt. Hier können je nach der Richtung der Bewegung, oder was dasselbe ist, je nach dem Vorzeichen von  $M$  oder  $M'$  Natrium- oder Chlor-Moleküle sich ansammeln oder fortgeführt werden.

Für den Moment weifs man über Vorzeichen und Gröfse von  $M$  und  $M'$  nichts. Angenommen nun, beide wären positiv, und die Anzahl fortgeführter Aequivalente Natrium gröfser, als die Anzahl fortgeführter Aequivalente Chlor oder

$$M > \frac{\alpha}{\alpha'} M'.$$

Im letzten Querschnitt, wo der elektrische Strom aus dem Flüssigkeitsfaden austritt, werden  $M'$  Gewichtstheile Chlor mit  $\frac{\alpha}{\alpha'} M'$  Gewichtstheilen Natrium zusammentreten, und sich damit zu  $(1 + \frac{\alpha}{\alpha'}) M' = \mu$  Gewichtstheilen neutralen Salzes verbinden. Es bleiben dann im letzten Querschnitt

$$(9a) \quad m = M - \frac{\alpha}{\alpha'} M'$$

Gewichtstheile Natrium unverbunden, d. h. sie werden hier ausgeschieden auf der positiven Seite der  $x$  an der sogenannten negativen Elektrode oder Kathode.

Gleichzeitig sind aus dem ersten Querschnitt des Flüssigkeitsfadens in der Zeiteinheit  $M$  Gewichtstheile Natrium ausgetreten und von dem mit ihnen verbunden gewesenen  $\frac{\alpha}{\alpha'} M$  Gewichtstheilen Chlor sind nur  $M'$  Gewichtstheile

fortgeführt worden. Es bleiben also  $\frac{\alpha}{\alpha'} M - M'$  Gewichtstheile Chlor unverbunden an der positiven Elektrode oder Anode zurück; bezeichnet man diese mit  $m'$ , so ist

$$(9b) \quad m' = -\frac{\alpha'}{\alpha} \left( M - \frac{\alpha}{\alpha'} M' \right)$$

wo das negative Vorzeichen bedeutet, daß  $m'$  auf der negativen Seite der  $x$  an der Anode abgeschieden wird.

Der erste Querschnitt des Flüssigkeitsfadens ist dabei um  $\left(1 + \frac{\alpha'}{\alpha}\right) M$  Gewichtstheile neutralen Salzes ärmer geworden. Nennt man also  $\mu$  respective  $\mu'$  die Gewichtstheile, um welche die Flüssigkeit an der Kathode respective der Anode in der Zeiteinheit reicher geworden ist, so wird

$$(10) \quad \begin{cases} \mu = \left(1 + \frac{\alpha}{\alpha'}\right) M' \\ \mu' = -\left(1 + \frac{\alpha}{\alpha'}\right) M. \end{cases}$$

Sind  $M$  und  $M'$  beide negativ, so bleiben die Gl. 9 und 10 noch bestehen, nur sind dann  $m$  und  $\mu$  negativ,  $m'$  und  $\mu'$  positiv, d. h.  $m'$  ist die an der Kathode,  $m$  die an der Anode abgeschiedene Menge von Theilmoleculen, und an der Kathode ist die Concentration der Flüssigkeit geringer, an der Anode größer geworden.

Die Gl. 9 und 10 gelten ferner auch noch für den Fall, und dies ist beläufig bemerkt, derjenige, welcher am häufigsten vorzukommen scheint, daß beide Theilmoleculen nach verschiedenen Seiten durch den elektrischen Strom bewegt werden, daß also  $M$  und  $M'$  entgegengesetztes Vorzeichen haben. Ist  $M'$  negativ, so ist auch  $\mu$  negativ, d. h. abgesehen von der ausgeschiedenen oder zersetzten Menge Theilmoleculen erleidet sowohl an der positiven, wie an der negativen Elektrode die Flüssigkeit eine Abnahme der Concentration.

Aus den Gl. 9 und 10 ergibt sich also folgendes: Haben  $M$  und  $M'$  entgegengesetzte Vorzeichen, so ist immer

$$(11a) \quad M < m \quad M' < m'$$



und die Concentration der Flüssigkeit nimmt ab. Haben  $M$  und  $M'$  dasselbe Vorzeichen, so ist

$$(11b) \quad m < M \quad m' < M'$$

und die Concentration der Flüssigkeit an einer Elektrode nimmt zu, an der anderen ab. Die Zunahme erfolgt an der Elektrode, nach der die größere Aequivalenten-Zahl von Theilmoleculen durch den Strom getrieben wird.

Die beiden Gl. 9 lassen sich auch schreiben

$$\begin{aligned} \alpha' m &= \alpha' M - \alpha M' \\ \alpha m' &= -\alpha' M + \alpha M' \end{aligned}$$

oder mit Berücksichtigung von Gleichung 7

$$(12) \quad \begin{aligned} m &= q \cdot \alpha (v \rightarrow v') \\ m' &= -q \cdot \alpha (v - v') \end{aligned}$$

d. h. die ausgeschiedenen Mengen der Ionen sind proportional der relativen mittleren Geschwindigkeit, mit der sich die Theilmoleculen in der Flüssigkeit aneinander vorbeibewegen.

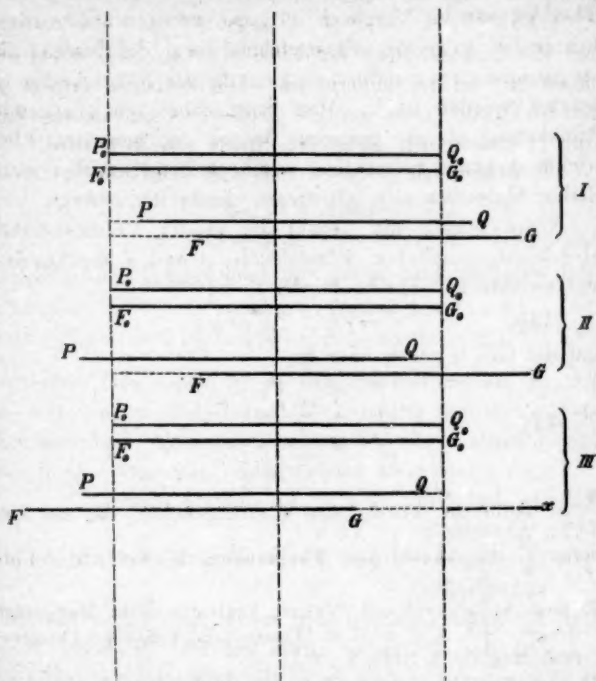
Durch umstehende geometrische Construction kann man sich von dem Vorgang eine Vorstellung machen.

Es repräsentire die Linie

$F_0 G_0$  die Aequivalentzahl der Natrium-Moleculen des Flüssigkeitsfadens

$P_0 Q_0$  die Aequivalentzahl der zugehörigen Chlor-Moleculen ehe der elektrische Strom auftritt. Nachdem dieser eine Secunde lang durch die Flüssigkeit geströmt ist, ist  $F_0 G_0$  in die Lage  $FG$ ,  $P_0 Q_0$  in die Lage  $PQ$  gekommen. Die mittlere punktirte Linie senkrecht zur  $x$  Axe bezeichnet irgend einen festgedachten Querschnitt, gegen welchen die Verschiebung beobachtet wird. Der auf der  $x$  Axe gemessene Abstand der Punkte  $P_0 P$  oder  $F_0 F$  repräsentirt die ganze Aequivalentenzahl der durch den festen Querschnitt bewegten Theilmoleculen, der Abstand der Punkte  $PF$  oder  $GQ$  die Anzahl der an der Anode oder Kathode abgeschiedenen Aequivalente, der Abstand der Punkte  $F_0 F$  und  $Q_0 Q$  die Anzahl Aequivalente Salz, um welche

die Concentration an den Elektroden zu oder abgenommen hat.



Die drei Figuren beziehen sich auf

$$\text{I} \quad M > 0 \quad M' > 0$$

$$\text{II} \quad M > 0 \quad M' < 0$$

$$\text{III} \quad M < 0 \quad M' < 0.$$

### §. 55.

Bei den Flüssigkeiten, welche elektrolysiert werden, besteht die durch dieselben strömende Elektricitätsmenge aus zwei Theilen. Der eine Theil sind die Elektricitätstheilen, die von einem Molecül an das andere benachbarte abgegeben werden, die mit sogenannter metallischer Leitung durch die Flüssigkeit hindurchgehen; der andere Theil sind

die Elektricitätstheilchen, welche von materiellen Moleculen getragen in der Flüssigkeit fortbewegt werden<sup>1)</sup>. Der erste Theil ist nun im Vergleich mit dem zweiten außerordentlich gering, so gering, daß manchmal sogar die Existenz dieser sogenannten metallischen Leitung der Flüssigkeiten geleugnet worden ist<sup>2)</sup>. Man kann daher mit genügender Annäherung als die gesammte Menge der bewegten Elektricität diejenige betrachten, welche haftend an den materiellen Moleculen sich mit diesen gleichzeitig bewegt.

Nennt man  $p$  die Anzahl der in der Volumeneinheit Flüssigkeit enthaltenen Salzmoecüle,  $a$  und  $a'$  die Aequivalentgewichte der Theilmolecüle, so ist

$$(13) \quad \alpha = p a \quad \alpha' = p a'$$

und die Gl. 8 gehen über in

$$(14) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{M}{a} = i \frac{p}{\lambda} C \varepsilon \\ \frac{M'}{a'} = i \frac{p}{\lambda} C' \varepsilon' \end{array} \right.$$

$\frac{M}{a}$  ist dann die Anzahl von Theilmoleculen, die zur Kathode,  $\frac{M'}{a'}$  die Anzahl von Theilmoleculen, die zur Anode

1) Vergl. Kohlrausch und Weber, Elektrodynamische Maafbestimmungen. Abh. d. K. S. G. d. Wissensch. Bd. V S. 272. Faraday, *Phil. Mag.* (4) X, 1855, S. 107.

2) Anm. Aus der einfachen Thatsache, daß kein Körper vollkommen isolirt, folgt schon, daß alle ein Leitungsvermögen in derselben Art, wie die Metalle besitzen müssen. Kein festes Salz, welches vom elektrischen Strom nicht zersetzt wird, isolirt vollkommen, und man müßte also, falls die oben ausgesprochene Bemerkung unrichtig wäre, die wunderliche Annahme machen, daß die bloße Aenderung des Aggregatzustandes bei einer Reihe (elektrolysirbarer) Verbindungen die Eigenschaft, ein sogenanntes metallisches Leitungsvermögen zu besitzen, zerstörte, dagegen bei anderen (nicht elektrolysirbarer) Verbindungen dürfte eine solche Aenderung des Leitungsvermögens nicht eintreten (Vergl. Ueber das Leitungsvermögen von Chlorblei und Bleioxyd, Buff, Liebig's Annalen Bd. 100, 1859, S. 285). Wahrscheinlich ist auch das Faraday'sche Gesetz nicht in aller Strenge richtig; die Abweichungen sind aber jedenfalls so klein, daß sie noch weit innerhalb der Gränzen der unvermeidlichen Beobachtungsfehler liegen.

in der Zeiteinheit fortgeführt werden. Jedes dieser Theilmoleculc ist Träger einer Elektricitätsmenge  $\varepsilon$  oder  $\varepsilon'$  und gehen also durch den Querschnitt des Flüssigkeitsfadens in der Zeiteinheit die Elektricitätsmengen

$$(15) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{M}{a} \varepsilon = i \frac{P}{\lambda} C \varepsilon^2 \\ \frac{M'}{a'} \varepsilon' = i \frac{P}{\lambda} C' \varepsilon'^2 \end{array} \right.$$

Je nach dem Vorzeichen von  $\varepsilon$  und  $\varepsilon'$  können sie positiv oder negativ seyn, und besitzen im allgemeinen verschiedene Gröfse.

Bei den elektrischen Strömen in Metallen nimmt man dagegen, hiervon abweichend, an, dafs dieselbe Menge positiver Elektricität in einer Richtung durch einen bestimmten Querschnitt fliefst, wie negative Elektricität in der entgegengesetzten Richtung <sup>1)</sup>. Dafs sich trotzdem zwischen der Wirkung desselben elektrischen Stromes, mag er durch ein Metall oder durch einen Elektrolyten fliefsen, kein Unterschied hat wahrnehmen lassen <sup>2)</sup>, ist in voller Uebereinstimmung mit anderen Erscheinungen, z. B. dem Entladungsstrom der Leidener Batterie, wo sich auch kein Unterschied zeigt, mag die Quantität  $+e$  in der einen, oder  $-e$  in der entgegengesetzten Richtung durch den Leiter strömen. Nennt man  $i$  die Stromintensität in einen metallischen Leiter, so würde dies heifsen, durch einen Querschnitt des Metalls strömt in der Zeiteinheit die positive Elektricitätsmenge  $+i$  in der einen, und  $-i$  in der entgegengesetzten Richtung. Die ganze Quantität positiver und negativer Elektricität, die in der Zeiteinheit denselben Querschnitt passirt, ist also  $2i$ . Es mufs daher die ganze in der Zeiteinheit durch den Querschnitt des Flüssigkeitsfadens geführte Elektricitätsmenge  $= 2i$  gesetzt werden, und man hat

$$(16a) \quad 2i = \frac{M}{a} \varepsilon + \frac{M'}{a'} \varepsilon' = i \frac{P}{\lambda} (C \varepsilon^2 + C' \varepsilon'^2)$$

1) Vergl. Kirchhoff, Pogg. Ann. Bd. 78, S. 509.

2) Kohlrausch, Pogg. Ann. 97, 1856, S. 559. Vergl. auch §. 69.

wobei es auf das Vorzeichen von  $\varepsilon$  und  $\varepsilon'$  also gar nicht ankommt.

Setzt man aus den Gll. 13 und 14 die Werthe für  $M, M', \alpha, \alpha'$  in die Gll. 9 ein, so wird

$$(17a) \quad \frac{m}{a} = \frac{m'}{a'} = i \frac{p}{\lambda} (C\varepsilon - C'\varepsilon')$$

wo das negative Zeichen bei  $\frac{m'}{a'}$  für die an der Anode abgeschiedenen Theilmoleculé fortgelassen ist.

$\frac{m}{a}$  ist die an der Kathode in der Zeiteinheit abgeschiedene Anzahl von Theilmoleculen, deren jedes Träger einer Elektricitätsmenge  $\varepsilon$  ist. Dem Metall, aus welchem die Kathode gebildet, wird dadurch die Elektricitätsmenge  $Q = \frac{m}{a} \varepsilon$  mitgetheilt. Ebenso wird an das Metall der Anode von den  $\frac{m'}{a}$  an ihm abgeschiedenen Theilmoleculen die Elektricitätsmenge  $Q' = \frac{m'}{a'} \varepsilon'$  abgegeben werden und man hat:

$$(18a) \quad \begin{cases} Q = \frac{m}{a} \varepsilon = i \frac{p}{\lambda} (C\varepsilon - C'\varepsilon') \varepsilon \\ Q' = \frac{m'}{a'} \varepsilon' = i \frac{p}{\lambda} (C\varepsilon - C'\varepsilon') \varepsilon' \end{cases}$$

Diese Elektricitätsmengen können wieder, je nach dem Vorzeichen von  $\varepsilon$  oder  $\varepsilon'$ , positiv oder negativ seyn.

Nennt man  $J$  die Stromintensität in dem Metalldraht, der den elektrischen Strom der Flüssigkeit zu oder von ihr fortführt, so ist nach den Bemerkungen im Anfange dieses Paragraphen der Zuwachs an Elektricität, den der erste Querschnitt der metallischen Kathodenplatte in der Zeiteinheit erfährt  $= -2J$  und der Zuwachs des letzten Querschnitts der metallischen Anodenplatte  $= +2J$ .

Soll auf diesen metallischen Elektroden sich keine freie Elektricität ansammeln (Vergl. §. 57 und 68), so muß

$$(19a) \quad Q - 2J = 0 \quad Q' + 2J = 0$$

seyn.

Vorausgesetzt ist bei dieser Betrachtung, daß nur Gesamtmoleküle eines Salzes zersetzt werden. Werden mehrere Salze und gleichzeitig das Lösungsmittel zersetzt, so hat man statt der Gl. 16a, 17a, 18a und 19a, wenn man die verschiedenen Constanten für die verschiedenen zersetzten Stoffe durch den Index  $r$  unterscheidet, die allgemeineren Gleichungen:

$$(16) \quad 2i = \sum_r \left( \frac{M_r}{a_r} \varepsilon_r + \frac{M'_r}{a'_r} \varepsilon'_r \right) = \frac{i}{\lambda} \sum_r p_r (C_r \varepsilon_r^2 + C'_r \varepsilon_r'^2)$$

$$(17) \quad \frac{m_r}{a_r} = \frac{m'_r}{a'_r} = \frac{i}{\lambda} p_r (C_r \varepsilon_r - C'_r \varepsilon'_r)$$

$$(18) \quad \begin{cases} \sum_r Q_r = \sum_r \frac{m_r}{a_r} \varepsilon_r = \frac{i}{\lambda} \sum_r p_r (C_r \varepsilon_r - C'_r \varepsilon'_r) \varepsilon_r \\ \sum_r Q'_r = \sum_r \frac{m'_r}{a'_r} \varepsilon'_r = \frac{i}{\lambda} \sum_r p_r (C_r \varepsilon_r - C'_r \varepsilon'_r) \varepsilon'_r \end{cases}$$

$$(19) \quad \sum_r Q_r = 2J \quad \sum_r Q'_r = -2J$$

wo die  $\sum$  über alle  $r$  verschiedenen chemische Verbindungen, die gleichzeitig in der Flüssigkeit zersetzt werden, auszudehnen sind.

Die Gleichungen gelten sogar noch, wenn ein Gesamtmolekül einer chemischen Verbindung durch den elektrischen Strom nicht zersetzt wird. Bezeichnet man den betreffenden Werth von  $r$  für ein solches Gesamtmolekül mit  $q$ , so hat man, da beide Theilmoleküle sich mit derselben Geschwindigkeit bewegen müssen, nach Gl. 7

$$(20) \quad C_q \varepsilon_q = C'_q \varepsilon'_q$$

oder die beiden Größen  $\varepsilon_q$  und  $\varepsilon'_q$  müssen dasselbe Vorzeichen haben. Aus den Gl. 20, 14 und 17 folgt dann

$$\frac{M_q}{a_q} = \frac{M'_q}{a'_q} \quad \frac{m_q}{a_q} = \frac{m'_q}{a'_q} = 0.$$

Da ferner in jedem Volumen der ganzen Flüssigkeit gleiche Mengen positiver und negativer Elektricität seyn müssen, so wird

$$(21) \quad \sum_r p_r (\varepsilon_r + \varepsilon'_r) = 0$$

wo die Summe über alle  $r$  in der Flüssigkeit vorhandenen Stoffe oder Salze auszudehnen ist, auch auf die, deren Gesamtmoleculäre nicht zersetzt werden.

Ist die Stromintensität in der Flüssigkeitsäule dieselbe, wie in dem metallischen Theile der Leitung, wie es der Versuch zeigt (Vergl. §. 69), so ist

$$(22) \quad i = J.$$

Wenn durch mehrere an einander gränzende Flüssigkeiten derselbe elektrische Strom geleitet wird, so daß er eine Flüssigkeit nach der anderen durchfließt, so erscheinen in dem Falle an der Gränze der verschiedenen Elektrolyte keine freien Theilmoleculäre, wenn die an der Kathode der einen Flüssigkeit abgeschiedenen Theilmoleculäre mit den an der Anode der benachbarten Flüssigkeit abgeschiedenen wieder eine chemische Verbindung bilden können.

Daraus folgt dann das berühmte Faraday'sche electrolytische Gesetz <sup>1)</sup>, daß die an den Elektroden in der Zeiteinheit abgeschiedene Anzahl von Aequivalenten (Theilmoleculären) ein Maass für die in derselben Zeit durch den Leiter geflossene Elektrizitätsmenge ein Maass für die Stromintensität ist <sup>2)</sup>. Diefes Gesetz gilt auch, wenn verschiedene Stoffe gleichzeitig zersetzt werden in einer Flüssigkeit. Darnach wäre also, wenn die Einheit der Stromintensität passend gewählt ist:

$$(23) \quad \sum \frac{m_r}{a_r} = i$$

1) Faraday, *exper. res.* §. 377. 504 bis 5. 783 sqq.

2) Anm. Die Ausnahmen von diesem Gesetze z. B. die Abscheidung von 2 Aequ. Kupfer <sup>1)</sup> oder  $\frac{1}{2}$  Aequ. Zinn <sup>2)</sup> auf 1 Aequ. Silber im Voltameter sind nur scheinbar, und beruhen meistens auf secundärer chemischer Wirkung, der Reduction von Metall durch 1 Aeq. Wasserstoff.

1) Matteucci, *Bibl. univ.* XXI.

Becquerel, *Ann. de chim.* (3) XI, S. 162.

Magnus, *Pogg. Ann.* 102. 1857. S. 41.

Buff, *Liebig's Ann.* 110. 1859. S. 268.

2) Hittorf, *Pogg. Ann.* 106. 1859. S. 397.



oder mit Berücksichtigung von Gl. 17, die auch noch gilt, wenn man die Summen nach sämtlichen  $r$  nimmt:

$$(24) \quad \lambda = \sum p_r (C_r \varepsilon_r - C'_r \varepsilon'_r)$$

Setzt man:

$$(25) \quad \begin{aligned} \lambda_1 &= p_1 (C_1 \varepsilon_1 - C'_1 \varepsilon'_1) \\ \lambda_2 &= p_2 (C_2 \varepsilon_2 - C'_2 \varepsilon'_2) \\ &\vdots \\ \lambda_r &= p_r (C_r \varepsilon_r - C'_r \varepsilon'_r), \end{aligned}$$

so würden  $\lambda_1, \lambda_2 \dots \lambda_r$  die partielle spezifische Leitungsfähigkeit der 1<sup>ten</sup>, 2<sup>ten</sup> ..  $r$ <sup>ten</sup> in der gesammten Flüssigkeit enthalten chemischen Verbindung bezeichnen, und es ist

$$(26) \quad \lambda = \lambda_1 + \lambda_2 + \dots \lambda_r.$$

Die spezifische Leitungsfähigkeit der gesammten Flüssigkeit ist gleich der Summe der partiellen spezifischen Leitungsfähigkeiten der einzelnen Bestandtheile.

Aus Gl. 25 und 17 folgt:

$$(27) \quad \frac{m_1}{a_1} = i \frac{\lambda_1}{\lambda} \quad \frac{m_2}{a_2} = i \frac{\lambda_2}{\lambda} \dots \frac{m_r}{a_r} = i \frac{\lambda_r}{\lambda}$$

d. h. von den einzelnen Bestandtheilen der ganzen Flüssigkeit wird gleichzeitig eine verschiedene Anzahl von Aequivalenten zersetzt, je nach dem Verhältniss der partiellen Leitungsfähigkeit der einzelnen Bestandtheile zu der spezifischen Leitungsfähigkeit der ganzen Flüssigkeit.

### §. 56.

Wenn bei der gewöhnlichen Auffassung der Elektrolyse und auch in der hier besprochenen Anschauung von derselben der elektrische Strom, wenn nicht ganz, so doch hauptsächlich von denjenigen Elektricitätsheilchen herrührt, die getragen von den materiellen Moleculen mit diesen gleichzeitig sich bewegen, so müssen trotz dieser verschiedenen Art der Leitung die Elektrolyten doch denselben Gesetzen der Stromverbreitung unterworfen seyn, wie die Metalle. Es müssen für sie das Ohm'sche Gesetz und die Kirchhoff'schen Sätze über Stromverzweigung<sup>1)</sup> gelten,

1) Pogg. Ann. 64. 1845. S. 513.

und d  
es mit  
ben Q  
Da  
ten so  
dassel  
Di  
in ein  
Pogg  
dünn  
cylind  
wenn  
säure  
Abzwe  
war k  
Sp  
Neusil  
überzo  
4" Höl  
sehr g  
draht  
tet, w  
in eine  
tindrah  
des W  
wurde  
Ende  
dem an  
des Dr  
das Du  
Platind  
an den  
Ma  
hat die  
1) Pogg  
2) Pogg  
3) Wi  
Pogger



und das Potential der freien Elektricität mufs, wenn man es mit einem linearen Leiter zu thun hat, innerhalb desselben Querschnitts constant seyn.

Das Ohm'sche Gesetz ist für elektrolysirbare Flüssigkeiten so viel geprüft worden bei unverzweigter Leitung, dafs dasselbe als hinlänglich bewiesen angenommen werden kann.

Die Gesetze der Stromverzweigung dagegen scheinen in einem besonderen Falle eine Ausnahme zu erleiden. Poggendorff <sup>1)</sup> fand nämlich den Widerstand eines sehr dünnen Platindrahtes, der in der Axe eines vertikalen Glas-cylinders von  $3\frac{1}{4}$ " Durchmesser ausgespannt war, ungeändert, wenn dieser Cylinder  $6\frac{3}{4}$ " hoch mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt wurde. Von einer Seitenausbreitung oder Abzweigung des Stromes aus dem Metall in die Flüssigkeit war keine Spur vorhanden.

Später hat Jacobi <sup>2)</sup> ähnliche Versuche angestellt mit Neusilber oder Platindrähten, die in einem mit Marineleim überzogenen Holzkasten von 20" Länge,  $3\frac{1}{4}$ " Breite und 4" Höhe ausgespannt waren. In einem Falle wurde eine sehr geringe Verminderung des Widerstandes des Neusilberdrahtes mit Hülfe der Wheatstone'sche Brücke beobachtet, wenn der Kasten mit Kupfervitriollösung gefüllt wurde; in einem anderen Versuche mit Neusilberdraht und bei Platindraht konnte mit derselben Methode eine Verminderung des Widerstandes nicht wahrgenommen werden. Dagegen wurde an dem, dem negativen Pole der Kette zugewandten Ende des Neusilberdrahtes eine Ablagerung von Kupfer, an dem anderen Ende ein Anfressen respective Durchfressen des Drahtes beobachtet. Die Ablagerung des Kupfers, und das Durchfressen war an den Enden am stärksten. Der Platindraht zeigte nur eine Spur eines Kupferniederschlages an dem dem negativen Pol zugewandten Ende.

Man hat daher vermuthet, und auch Wiedemann <sup>3)</sup> hat dies ausgesprochen, dafs diese scheinbare Unregelmäfsig-

1) Pogg. Ann. Bd. 64. 1845. S. 54.

2) Pogg. Ann. Bd. 69. 1846. S. 181.

3) Wiedemann, Galvanismus Bd. I, S. 138.

Poggendorff's Annal. Bd. CXLIV.

keit der Stromverzweigung zwischen Draht und Flüssigkeit in einer durch elektrochemische Zersetzung der Flüssigkeit hervorgerufene Polarisation an der Gränze von Metall und Flüssigkeit ihren Grund habe, und dafs, sobald diese Polarisation fehle, ein Theil des elektrischen Stromes auch wirklich durch die Flüssigkeit liefse.

Folgende Versuche haben diese Vermuthung bestätigt.

Aus Spiegelglas wurde mit Siegellack ein Glastrog von 442<sup>mm</sup> Länge, 60<sup>mm</sup>,6 Breite und 62<sup>mm</sup>,5 Höhe gekittet. In der Mitte der Bodenplatte war ein Platindraht von gleicher Länge und 0<sup>mm</sup>,076 Durchmesser ausgespannt, der durch die Siegellackkittung der kleineren Seitenwände des Kastens hindurch zu Quecksilbernäpfchen führte, die an der Aussenwand des Kastens angebracht waren. Mittelst einer Wheatstone'schen Brücke wurde der Widerstand dieses Platindrahtes mit dem Widerstand einer Neusilberspirale von nahezu gleicher Gröfse und constanter Temperatur verglichen. Als Maafsdraht diente ein sehr homogener Messingdraht von 1000<sup>mm</sup> Länge und 0<sup>mm</sup>,32 Durchmesser. Der Strom einer 7 gliedrigen Groveschen Säule wurde nur so lange durch die verzweigte Leitung geschlossen, als zur Beobachtung eines Ausschlages des Spiegel-Galvanometers nöthig war, und der störende Einfluss von Thermostromen durch abwechselnde Beobachtungen bei entgegengesetzter Richtung des Hauptstromes der Kette vermieden. Mit diesem Apparate konnte man den Widerstand  $P$  des Platindrahtes mit dem in Siemens'schen Quecksilbereinheiten bekannten Widerstand der Neusilberspirale etwa bis auf den 5000<sup>sten</sup> Theil genau vergleichen.

Es ergab sich nun der Widerstand

$$P = 16,207^{\text{q. E.}} \text{ oder } P = 16,204^{\text{q. E.}}$$

bei 14°,4 C., je nachdem der Glastrog mit Luft oder mit verdünnter Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,16 bis zu einer Höhe von 49<sup>mm</sup> gefüllt war. Diese Zahlen sind als genau gleich anzusehen, wegen der Schwierigkeit die Temperatur des Platindrahtes und der verdünnten Schwefelsäure gleich grofs zu erhalten.

Bei einer anderen Versuchsreihe wurde der Widerstand des Platindrahtes in Luft bestimmt, dann, nachdem der Glastrog bis 47<sup>mm</sup>,3 Höhe mit Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,109 gefüllt, und endlich nachdem die verdünnte Schwefelsäure aus dem Glastrog mit einem Heber entfernt worden war.

Diese drei Bestimmungen bei 15°,6 C. ergaben.

$$P = 16,280^{\text{q. E.}} \quad 16,278^{\text{q. E.}} \quad 16,278^{\text{q. E.}}$$

Man sieht daraus, daß der Widerstand des Platindrahtes ungeändert bleibt, mag Luft oder verdünnte Schwefelsäure in dem Glastroge enthalten seyn. Selbst in dem Falle wurde das Resultat erhalten, daß bei dem ersten Schließen des Stromes, nachdem die Schwefelsäure eingegossen war, der Widerstand bestimmt wurde.

Der Grund liegt in der sofort auftretenden Polarisation des Platindrahtes, der Abscheidung von Sauerstoff und Wasserstoff durch die Ströme, welche sich von dem Draht in die Flüssigkeit hinein abzweigen.

Es heiße *A* das Ende des Platindrahtes, wo der elektrische Strom in denselben eintritt, *B* das Ende, wo der Strom austritt. Nachdem der Strom einige Zeit durch den Platindraht geflossen, wurde die Verbindung unterbrochen, und ein frisch geglühter Platindraht *C* in der Nähe des Endes *A* oder *B* des anderen Drahtes in die verdünnte Schwefelsäure eingetaucht. Wurden der frisch geglühte und der im Glastrog horizontal ausgespannte Platindraht dann durch den Draht eines empfindlichen Multipliers verbunden, so beobachtete man einen Strom, der in der Flüssigkeit von dem geglühten Platindraht *C* zu dem Ende *A*, oder an dem Ende *B* zu dem geglühten Platindraht *C* ging. Die Enden *A* resp. *B* des langen Platindrahtes verhielten sich also gegen den frisch geglühten Draht *C* wie Platindrähte, deren Oberflächen mit Sauerstoff resp. Wasserstoff bekleidet waren.

Wurde der lange Platindraht des Glastroges mit einem Kupferdraht von gleicher Länge und 0<sup>mm</sup>,08 Durchmesser vertauscht, und in den Glastrog statt der verdünnten Schwe-

felsäure eine concentrirte Lösung von reinem Kupfervitriol gegossen, so war die Polarisation an der Gränze von Metall und Flüssigkeit verschwindend klein, und es liefs sich jetzt eine Verminderung des Widerstandes des Kupferdrahtes durch Zugiefsen der Kupfervitriollösung bemerken. Der Widerstand  $K$  des Kupferdrahtes wurde wieder mit dem nahezu gleichen Widerstande einer Neusilberspirale von constanter Temperatur in der oben beschriebenen Weise verglichen und bei  $15^{\circ},5$  C.

$$K = 2,783 \text{ oder } 2,728^{\text{a}} \text{ E.}$$

gefunden, je nachdem der Glastrog mit Luft oder  $50^{\text{mm}}$  hoch mit Kupfervitriollösung gefüllt war.

Nachdem der Strom einer 6gliedrigen Grove'schen Säule etwa eine Stunde durch den mit Kupfervitriollösung umgebenen Kupferdraht geleitet worden war, fand sich das Ende  $A$  desselben, wo der Strom eintrat, hart an der inneren Wand des Glastroges durchgefressen, das Ende  $B$  dagegen, wo der Strom austrat, war mit frisch niedergeschlagenem Kupfer bekleidet. In der Mitte war die Dicke des Kupferdrahtes die ursprüngliche, nach dem Ende  $A$  zu kleiner, nach  $B$  zu gröfser. Die Abnahme, resp. Zunahme der Dicke war um so gröfser, je mehr die betreffende Drahtstelle dem Ende  $A$  oder  $B$  näher lag, und war der Durchmesser des Drahtes bei  $B$  jetzt  $0^{\text{mm}},104$ .

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dafs sich ein elektrischer Strom auch zwischen metallischen und flüssigen (elektrolysirbaren) Leitern theilt, wie es die Kirchhoff'schen Sätze fordern, und dafs nur in manchen Fällen die durch Elektrolyse hervorgerufene Polarisation eine scheinbare Ausnahme von dieser Regel veranlafst.

### §. 57.

Die Vertheilung der freien Elektrizität in dem Kreise einer geschlossenen Säule ist besonders durch Versuche von Kohlrausch <sup>1)</sup> bekannt, der eine Daniell'sche Kette von linearen Dimensionen durch einen zickzackförmigen dünnen

1) Pogg. Ann. Bd. 78. 1849. S. 1.

Metall-  
kreise  
Elektr-  
die a  
man  
mit d  
tiale  
betre  
dabei  
des S  
bund  
bindu  
U  
diese  
zwar  
Theil  
vollk  
überl  
Was  
cität,  
lösun  
Elektr  
Z  
trog  
nach  
reine  
zwei  
rall  
ten,  
ragte  
Schw  
Gasf  
in d  
trog  
fähig

Metalldraht schloß und zwei verschiedene Stellen des Stromkreises mit den Platten eines Condensators verband. Die Elektricität, welche eine Condensatorplatte annahm, wenn die andere zur Erde abgeleitet war, wurde mit einer Dellmann'schen Drehwage bestimmt, und in Uebereinstimmung mit der Theorie proportional dem Unterschied der Potentiale (Spannungen) der freien Elektricität an den beiden betreffenden Stellen des Stromkreises gefunden. Es war dabei gleichgültig, welcher Punkt desselben Querschnitts des Stromkreises mit den Condensatorplatten leitend verbunden wurde, und wie groß der Widerstand der Verbindungsdrähte war.

Ueber die freie Elektricität einer Wassersäule, wenn diese von einem elektrischen Strome durchflossen wird, sind zwar von Erman<sup>1)</sup> Versuche angestellt worden, aber eines Theils waren die Apparate in damaliger Zeit noch nicht so vollkommen, wie heut zu Tage, und dann wollte ich mich überhaupt durch den Versuch überzeugen, daß destillirtes Wasser, ein außerordentlich schlechter Leiter der Elektricität, in derselben Weise wie Metalle oder Kupfervitriollösung beim Durchleiten eines elektrischen Stromes freie Elektricität zeigten.

Zu dem Ende wurde der oben (§. 56) beschriebene Glaszrog von 442<sup>mm</sup> Länge, 60<sup>mm</sup>,6 Breite und 62<sup>mm</sup>,5 Höhe, nachdem die Metalldrähte aus ihm entfernt worden, mit reinem destillirten Wasser gefüllt. In das letztere tauchten zwei 60<sup>mm</sup> breite rechteckförmige Platinplatten, welche parallel der kleineren Seitenwand verschoben werden konnten, und über den oberen Rand des Glaszroges herausragten. Durch diese Platten, die mit heißer concentrirter Schwefelsäure, destillirtem Wasser und Glühen in einer Gasflamme gereinigt worden, wurde der elektrische Strom in das destillirte Wasser ein- und ausgeleitet, das den Glaszrog bis zu 53<sup>mm</sup>,5 Höhe füllte. Die spezifische Leitungsfähigkeit des angewandten destillirten Wassers war bei

1) Gilb. Ann. Bd. VIII. 1801. S. 207 und Bd. X. 1802. S. 11.

15°,5 C. etwa 4640 Millionen Mal kleiner als die des Quecksilbers.

Bei dem stärksten Strome der folgenden Versuche wurde auf der ganzen Metall-Elektrodenfläche in einer Secunde noch nicht 0<sup>mg</sup>,0000375 Wasserstoff abgeschieden, so daß also die Polarisation der Platin-Elektroden vernachlässigt werden konnte.

Von der Kette führten dicke Kupferdrähte zu zwei Quecksilbernäpfchen, die durch einen passenden Commutator mit den beiden Messingplatten des Luft-Condensators verbunden werden konnten, wie er von Kohlrausch<sup>1)</sup> angewandt worden ist. Die eine Condensatorplatte wurde dabei durch einen Metalldraht zu den Gasröhren des Hauses, d. h. also zur Erde abgeleitet, dann beide Platten von 1<sup>mm</sup>,5 Abstand auf 90<sup>mm</sup> Abstand gebracht, und nun die isolirte Condensatorplatte mit einer Drehwage (einem Dellmann-Kohlrausch'schen Elektrometer)<sup>2)</sup> in Verbindung gesetzt, um die auf der Condensatorplatte angesammelte positive oder negative Elektricitätsmenge zu bestimmen. Die beiden oben erwähnten Quecksilbernäpfchen konnten durch kurze Kupferdrähte mit den beiden großen Platinplatten des Glastroges verbunden werden und je nachdem diese Verbindung fehlte oder hergestellt war, wurde also die freie Elektricität der Pole der Säule bei offener oder durch das Wasser geschlossener Kette bestimmt.

Sämmtliche Drähte, welche die Verbindungen herstellen, waren durch Kautschuck, Luft oder Glas und Schellack isolirt; die Verbindungen wurden mit metallenen, von der Leitung isolirten, Handhaben hergestellt und unterbrochen, und die Kette selbst, eine 10gliedrige Grove'sche Säule stand auf einem Harzkuchen, die einzelnen Elemente von einander vollkommen getrennt. Für das Elektrometer, bei dem der aus Glas gezogene Aufhängefaden des beweglichen Wagebalkens nur unbedeutende elastische Nachwir-

1) Pogg. Ann. Bd. 88. 1853. S. 465.

2) Pogg. Ann. Bd. 72. 1847. S. 353.

kung z  
Weise  
um aus  
selben  
können  
Ob  
rausch  
Fällen  
sche Sp  
die pos  
tor die  
elektro  
der Dr  
dabei,  
einand  
nen bi  
oder n  
möglich  
angelo  
peters  
1,2 fü  
durch  
Weit  
Genau  
fser v  
währe  
giebt.  
ander  
Spann  
den,  
die n  
Flüssi  
bestl  
lich  
äufse  
der f

1) F



kung zeigte, war in der von Kohlrausch<sup>1)</sup> angegebenen Weise durch Vorversuche eine Tabelle aufgestellt worden, um aus dem Ausschlagswinkel des Wagebalkens die demselben mitgetheilte Elektrizitätsmenge sofort bestimmen zu können.

Obgleich ich nun bei allen Messungen genau wie Kohlrausch verfuhr, war ich doch überrascht, nur in seltenen Fällen an beiden Polen der offenen Kette dieselbe elektrische Spannung zu finden. Bald überwog die negative, bald die positive Elektrizität, selbst wenn man ohne Condensator die freie Elektrizität der Pole bestimmte, wozu die elektromotorische Kraft der Kette und die Empfindlichkeit der Drehwage schon ausreichte. Von großem Einfluss ist dabei, ob die einzelnen Elemente der Kette selbst gut von einander isolirt sind, doch kann man nur dann darauf rechnen bis auf 5 Proc. genau dieselbe Angabe mit positiver oder negativer Elektrizität zu erhalten, wenn man die Kette möglichst vollkommen mit frisch amalgamirtem Zink und angelötheten Platinplatten herstellt, mit concentrirter Salpetersäure und verdünnter Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,2 füllt, und die Thoncylinder selbst mehrere Tage hindurch in eben solcher Schwefelsäure hat liegen lassen. Weiter als bis 2 Proc. des ganzen Werthes habe ich die Genauigkeit der Beobachtungen nicht bringen können, außer wenn ich das Mittel aus sehr vielen Versuchen nahm, während Kohlrausch eine Genauigkeit von 1 Proc. angiebt. Kohlrausch selbst hat übrigens schon, wie auch andere Beobachter, noch größere Verschiedenheiten in den Spannungen der freien Elektrizität der beiden Pole gefunden, als ich oben angegeben habe, hat aber Säulen benutzt, die mit schlecht leitenden Flüssigkeiten gefüllt waren. Die Flüssigkeiten in meiner Grove'schen Säule waren aber die bestleitenden, die man kennt (wenn man von dem metallisch leitenden Quecksilber absieht), und daher war es mir außerordentlich auffallend, trotz dem Unterschiede in der Spannung der freien Elektrizität beider Pole zu finden, vergl. (§. 61).

1) Pogg. Ann. Bd. 72, S. 385.

Natürlich zeigt sich dieser Unterschied beider Pole an der geschlossenen Kette ebenso wie an der offenen.

Die folgende Tabelle giebt unter  $e$  und  $-e$  die positive oder negative Elektrizitätsmenge der Condensatorplatte, wenn die Platinplatten im Glastroge den in der ersten Spalte unter  $l$  angegebenen Abstand hatten, wo also  $l$  die Länge der vom Strom durchflossenen Wassersäule war. Zwischen den einzelnen Bestimmungen bei geschlossener Kette wurden immer einzelne bei offener Kette gemacht, um die Constanz der elektromotorischen Kraft zu controliren. Das Mittel aus allen diesen Werthen ist bei  $l = \infty$  angegeben.

Wassersäule 60<sup>mm</sup>,6 breit, 53<sup>mm</sup>,5 hoch.

$l$	$+e$	$-e$	Mittel
$\infty$	11,251	-11,125	11,19
400	11,26	-11,23	11,24
200	11,30	-11,26	11,28
100	10,84	-11,30	11,07
50	11,04	-11,30	11,17
20	11,30	-11,19	11,24
10	11,33	-11,23	11,28

Temp. = 14°,6 C.

Der Theorie nach ist die Elektrizitätsmenge, welche sich auf der Condensatorplatte ansammelt, proportional dem Unterschiede der Potentiale (Spannungen) der freien Elektrizität an den Stellen des Schließungsbogens der Kette, die mit den Condensatorplatten leitend verbunden sind. Dieser Unterschied ändert sich nicht, mag die Kette offen oder durch einen Widerstand geschlossen seyn, der sehr groß ist in Vergleich mit dem Widerstand der Kette selbst. Damit in Uebereinstimmung zeigen auch diese Versuche bei verschiedenen Werthen von  $l$  dieselbe Elektrizitätsmenge  $\pm e$ .

Bei Schließung der Kette durch Wassersäulen von kleinerem Querschnitt erhielt ich dasselbe Resultat.



## §. 58.

Bei einer anderen Versuchsreihe floß der Strom einer 10gliedrigen Grove'schen Säule in der eben beschriebenen Weise durch eine Wassersäule von 440<sup>mm</sup> Länge, 60<sup>mm</sup>,4 Breite und 46<sup>mm</sup>,5 Höhe. Die Messingplatten des Condensators wurden bei einem Abstand von 1<sup>mm</sup> durch isolirte Kupferdrähte mit den Polen der offenen, oder durch die Wassersäule geschlossenen Kette verbunden, schließlicb aber mit zwei Wollaston'schen Elektroden, die in 101<sup>mm</sup> Abstand von einander in das vom elektrischen Strom durchflossene Wasser eingetaucht waren. Die Wollaston'schen Elektroden bestanden aus 0<sup>mm</sup>,076 dicken Platindrähten, die in Glasröhren von 2<sup>mm</sup> Durchmesser auf einer Länge von 35<sup>mm</sup> fest eingeschmolzen waren. Durch die beiden kreisförmigen Platinflächen am Ende dieser Elektroden wurden mit dem Condensator zwei analog gelegene Punkte zweier Querschnitte der Wassersäule verbunden, welche Querschnitte also ebenfalls um 101<sup>mm</sup> von einander entfernt waren. Die in einer Condensatorplatte (während die andere Platte zur Erde abgeleitet ist) angehäuften Elektricitätsmenge muß der Theorie nach proportional dem Unterschiede der Potentiale der freien Elektricität seyn in den beiden mit dem Condensator verbundenen Querschnitten des linearen von der Elektricität durchströmten Leiters, oder also proportional dem Abstände dieser Querschnitte. Dabei muß es gleichgültig seyn, welchen Punkt eines und desselben Querschnitts man mit dem Condensator verbindet.

Die folgende Tabelle enthält in der zweiten Spalte unter  $l$  den Abstand der beiden mit dem Condensator verbundenen Querschnitte der Wassersäule, unter  $e$  und  $-e$  die positive oder negative Ladung der Condensatorplatte. Die fünfte Spalte giebt das Mittel aus diesen beiden Beobachtungen und die letzte sechste Spalte den aus der Ladung mit der offenen Kette ( $l = \infty$ ) berechneten Werth dieses Mittels. Die in der ersten Spalte gegebene No. giebt die Reihenfolge an, in welcher die Beobachtungen angestellt

wurden. Bei No. 4 war jede Wollaston'sche Elektrode in der Ecke, bei No. 5 in der Mitte des betreffenden rechteckförmigen Flüssigkeits-Querschnitts angebracht.

No.	$l$	$e$	$-e$	Mittel	
				$e$ beob.	$e$ ber.
1	$\infty$	14,82	-15,09	14,955	
2	400mm	14,795	-15,335	15,065	14,955
3	$\infty$	14,58	-14,79	14,685	
4	101mm	2,854	- 3,47	3,162	3,370
5	101	2,90	- 3,25	3,075	3,370

Temp. = 17°,5 C.

Man sieht daraus, daß die beobachteten Werthe von  $e$  etwas kleiner als die berechneten sind, doch fallen die Unterschiede wohl noch innerhalb der Beobachtungsfehler, da sie in fast gleicher Größe bei Beobachtungen an metallischen Leitern auftreten. Der Vergleichung wegen mag hier noch die Ladung des Condensators angegeben werden, wenn dieselbe 10gliedrige Grove'sche Säule offen oder durch verschiedene Rollen Kupferdraht von zusammen 8491<sup>Q.E.</sup> Widerstand geschlossen war. In der folgenden Tabelle steht unter  $l$  der Widerstand desjenigen Theils der metallischen Schließung in Quecksilbereinheiten, dessen Enden mit den Condensatorplatten, die 1<sup>mm</sup>,5 Abstand von einander hatten, verbunden wurden. Im Uebrigen sind die Bezeichnungen dieselben wie früher.

No.	$l$	$e$	$-e$	Mittel	
				$e$ beob.	$e$ ber.
1	$\infty$	11,26	-10,95	11,105	
2	8491 <sup>Q.E.</sup>	11,26	-10,93	11,095	11,10
3	5987	7,81	- 7,18	7,495	7,823
4	3496	4,55	- 4,82	4,685	4,568

Bei allen diesen, wie den früheren, Versuchen sind die angegebenen Zahlen das Mittel aus mehreren Bestimmungen.

Bemerken will ich hierbei noch, dafs wenn die beiden in einer Gasflamme frisch geglühten Wollaston'schen Elektroden, während der constante Strom der 10gliedrigen Grove'schen Kette durch die Wassersäule floss, statt mit dem Condensator mit den Enden eines sehr empfindlichen Spiegelmultiplicators verbunden wurden, so dafs durch diesen ein Zweigstrom ging, man ein unregelmäßiges, jedoch allmähliges Wachsen dieses Zweigstromes bemerkt. Dadurch kann die anfängliche Intensität desselben, an welcher Stelle des Querschnitts sich auch die Elektroden in Wasser befinden mögen, auf das Doppelte und mehr steigen, während doch die nothwendig auftretende Polarisation der Elektroden eigentlich ein Sinken der Stromintensität erwarten läfst. Der Grund dieser Erscheinung liegt entweder darin, dafs die kleinen Platinflächen trotz des vorangegangenen Glühens durch verdampftes Glas verunreinigt sind und also anfangs nicht vollständig vom Wasser benetzt werden, oder in einer Auflösung des Glases durch das destillierte Wasser, und dadurch erhöhte Leitungsfähigkeit desselben in der Nähe der Platinelektroden. Diese Aenderung der Leitungsfähigkeit des Wassers durch Auflösen der Glas-hülle der Wollaston'schen Elektroden würde dann auch die schlechte Uebereinstimmung der beobachteten und berechneten Werthe der Condensatorladungen in der Tabelle zu Anfang dieses Paragraphen erklären, weil dadurch auch eine Aenderung der Strömungskurven der Elektrizität bedingt seyn würde. Die Elektrizität würde nicht mehr in der Richtung der Normalen des Querschnitts der Wassersäule strömen, und das Potential der freien Elektrizität also auch nicht innerhalb desselben Querschnitts constant seyn können.

### §. 59.

Die vorstehenden Versuche haben den Uebelstand, dafs sie einen Condensator erfordern, dessen dicke isolirende Schellackschichten leicht, ohne dafs man es merkt, elektrisch werden und dadurch eine Partheilichkeit des Instrumentes

für die eine der beiden Elektricitäten herbeiführen können. Von diesem Uebelstande ist selbst das benutzte Elektrometer nicht frei.

Ich habe daher, um diese Fehlerquelle möglichst zu vermeiden, in neuster Zeit ähnliche Versuche mit einem Thomson'schen Quadrantelektrometer <sup>1)</sup> angestellt, das leicht auf eine solche Empfindlichkeit gebracht werden kann, daß der Condensator entbehrlich ist, selbst wenn man nur eine Grove'sche Säule von wenigen Gliedern braucht. Die Angaben desselben sind außerdem übersichtlicher, schneller und weniger äußeren zufälligen Fehlerquellen zugänglich als die der Dellmann-Kohlrausch'schen Drehwage.

Das Thomson'sche Quadrantelektrometer besteht im wesentlichen aus einer horizontalen dünnen Aluminiumplatte, die an zwei Coconfäden bifilar aufgehängt ist, und durch einen dünnen Platindraht in leitender Verbindung mit einer constant geladenen Leidener Flasche steht, deren äußere Belegung zur Erde abgeleitet wird. An und über der Aluminiumplatte ist ein kleiner versilberter Hohlspiegel aus dünnem Glas von etwa 1<sup>m</sup> Radius befestigt, der das Bild einer schmalen Petroleumflamme auf eine horizontale Scale wirft. Die Lage des Flammenbildes bestimmt ähnlich, wie bei der gewöhnlichen Poggendorff'schen Spiegelablesung mit Planspiegel, Fernrohr und Scale die Ablenkung der Aluminiumplatte.

Die Aluminiumplatte schwebt im Innern eines Hohlraumes, der die Gestalt einer cylindrischen Schachtel hat, die aus dünnem Metallblech gefertigt ist und in vier von einander isolirte nach Innen offene Quadranten zerfällt. Je zwei Quadranten, die demselben Durchmesser des cylindrischen Raumes entsprechen, stehen miteinander in leitender Verbindung. Die beiden Quadrantenpaare haben symmetrische Lage gegen die Aluminiumplatte und diese ändert ihre Lage nicht, sobald die beiden Quadrantenpaare in leitender Verbindung stehen, oder gleiche elektrische Spannung (Potential) haben.

1) *Rep. Brit. Assoc.* 1867. p. 490.

Wird das eine Quadrantenpaar mit dem einen, das andere mit dem anderen Pole einer galvanischen Kette verbunden, so wird die beispielsweise positiv elektrische Aluminiumplatte von den positiv elektrischen Quadranten abgestoßen und den negativ elektrischen Quadranten angezogen; die Ablenkung des Flammenbildes ist proportional dem Unterschied der elektrischen Spannungen (Potentiale) auf beiden Quadrantenpaaren. Ob auf dem einen Quadrantenpaare die elektrische Spannung 0 ist, oder nicht, ist dabei gleichgültig.

Das von mir benutzte Instrument gab etwa 40<sup>mm</sup> Ablenkung, wenn die Pole eines Grove'schen Elementes mit den beiden Quadrantenpaaren verbunden wurden.

Wurde der elektrische Strom einer 7gliedrigen Grove'schen Säule durch den mit destillirtem Wasser gefüllten Trog geleitet in der im §. 57 beschriebenen Weise, während die Platinelektroden durch dünne Silberdrähte mit den Quadrantenpaaren des Elektrometers verbunden waren, so erhielt man folgende Ablenkungen, je nachdem die in der ersten Columnne angegebene Flüssigkeitsstrecke sich zwischen den Elektroden befand, und der Strom in der einen oder der entgegengesetzten Richtung durch die Flüssigkeit strömte.

Eingeschaltete Wassersäule	Elektrometer Ablenkung	
Länge		
$\infty$	320	— 322
433 <sup>mm</sup>	317	— 317
216 <sup>mm</sup>	313	— 313.

Wurde der Strom einer 7gliedrigen Grove'schen Säule in der im §. 58 beschriebenen Weise durch eine Wassersäule von 435<sup>mm</sup> Länge geleitet, so erhielt man folgende Ablenkungen, je nach der Entfernung  $l$ , welche die mit den Quadrantenpaaren des Elektrometers verbundenen Elektroden im Innern der Flüssigkeit von einander hatten, und je nachdem der Strom in der einen oder anderen Richtung durch die Flüssigkeit geleitet wurde. Bei den Versuchen No. 1

und 2 waren die Quadrantenpaare mit den großen Platinplatten an den Enden der 435<sup>mm</sup> langen Wassersäule verbunden, bei No. 3 und 4 mit den beiden oben beschriebenen Wollaston'schen Elektroden, deren jede in der Mitte oder Ecke des betreffenden Querschnitts angebracht war. Die Ablenkung blieb dieselbe, wenn man die an einem Glasstreifen in constantem Abstand von einander festgeklebten Wollaston'schen Elektroden parallel der Richtung des elektrischen Stromes in der Flüssigkeit verschob.

No.	$l$	Elektrometer - Ablenkung			
		$+e$	$-e$	Mittel	
				beob.	ber.
1	$\infty$	305	—308	306,5	306,5
2	435 <sup>mm</sup>	306,7	—306,7	306,5	306,5
3	100 <sup>mm</sup>	69	— 69	69	70,4
4	100 <sup>mm</sup>	67,5	— 67,5	67,5	70,4

Auch bei diesen Versuchen wurde wie bei denen des §. 58 die Ablenkung oder der Unterschied der Potentiale um so kleiner gefunden, je mehr durch die Auflösung des Glases in dem destillirten Wasser die spezifische Leitungsfähigkeit desselben zu- und damit der Widerstand der betreffenden eingeschalteten Flüssigkeitsstrecke abnahm.

### §. 60.

Bei den bisher beschriebenen Versuchen war der Widerstand der Kette sehr klein im Vergleich mit dem Widerstand des Theiles des Schließungsbogens, dessen Enden mit den Quadrantenpaaren des Elektrometers verbunden waren. Diese Voraussetzung soll im Folgenden nicht mehr erfüllt seyn.

Nennt man  $nG$  die elektromotorische Kraft einer  $n$ gliedrigen Grove'schen Säule,  $R$  den Widerstand der Kette und der Zuleitungsdrähte, die den Strom von der Intensität  $J$  einem metallischen oder flüssigen Widerstand  $W$  zuführen,  $U$  und  $V$  den Werth des Potentials der freien Elektrizität



am Anfang und Ende des Leiters vom Widerstand  $W$ , so ist

$$(1) \quad J = \frac{nG}{R+W} = \frac{U-V}{W}.$$

Für einen Leiter vom Widerstand  $w$  hätte man bei derselben Kette und analoger Bezeichnung

$$(2) \quad i = \frac{nG}{R+w} = \frac{u-v}{w}$$

oder aus diesen beiden Gleichungen

$$(3) \quad u-v = (U-V) \frac{1+\frac{R}{W}}{1+\frac{R}{w}}.$$

Nennt man den Unterschied der Potentiale für eine offene Kette  $U_0 - V_0$ , dem Widerstande  $W = \infty$  entsprechend, so ist

$$(4) \quad u-v = (U_0 - V_0) \frac{w}{R+w}$$

Der Widerstand  $R$  der Kette kann in bekannter Weise durch Beobachtung der Stromintensitäten  $i$  und  $J$  an einem Multiplicator gefunden werden aus der Gleichung

$$R+w = \frac{J}{i-J} (W-w)$$

sobald  $W$  und  $w$  in Quecksilbereinheiten bekannt sind.

Um die Genauigkeit der Beobachtungsmethode zu prüfen, wurde eine 6gliedrige Grove'sche Säule durch die in der ersten Spalte der folgenden Tabelle angegebenen Widerstände und einen Multiplicator von geeigneter Empfindlichkeit mit Spiegelablesung geschlossen. Der Magnet, ein Stahlring in einer Kupferhülse mit ebenem versilbertem Glaspiegel, kam nach wenigen Schwingungen zur Ruhe. Von den Enden des Widerstandes  $W$ , der aus Neusilberspiralen bestand, führten dünne Silberdrähte zu den Quadrantenpaaren des Elektrometers. Die Werthe der Stromintensität  $i$  und der durch die Elektrometerablenkungen gemessenen Werthe  $u-v$  sind in willkürlichen Scalentheilen der Instrumente gemessen und das Mittel aus zwei positiven



und zwei negativen Ablenkungen. Die Berechnung geschah unter der Annahme, daß der Widerstand  $R$  der Kette und der Zuleitungsdrähte  $10^9$  E. betragen habe mit Hülfe der Gl. 2 und 4.

$w$	Multiplicator		Elektrometer	
	$i$	$u-v$		
	beob.	ber.	beob.	ber.
$\infty$	0	0	248,08	
1000 Q.E.	12,70	13,14	243,45	245,7
100 „	113,12	120,6	218,75	225,6
50 „	204,37	221,1	200,87	206,7
20 „	442,28	442,28	170,75	165,4

Die Abweichungen der beobachteten und berechneten Werthe sind für die Messungen mit dem Multiplicator und dem Elektrometer etwa von derselben Ordnung und erklären sich durch die Schwierigkeit, die Aenderungen der Widerstände beim Durchleiten des Stromes zu vermeiden. Da bei Flüssigkeiten der Widerstand mit steigender Temperatur abnimmt, bei Metallen zunimmt, so kann der Einfluss der Erwärmung beider sich bei der Wirkung auf den Multiplicator compensiren, bei der Wirkung auf das Elektrometer dagegen in demselben Sinne wirken.

Die Schwierigkeit den Widerstand constant zu erhalten ist bei flüssigen Leitern, z. B. Kupfervitriollösungen, noch größer, da sich der Widerstand derselben weit mehr als der der Metalle mit der Temperatur ändert.

Der elektrische Strom einer 6gliedrigen Grove'schen Säule wurde durch einen Spiegelmultiplicator von passender Empfindlichkeit und mittelst Kupferelektroden durch eine wässrige Lösung von Kupfervitriol geleitet, die einen Trog aus Spiegelglasplatten von 440<sup>mm</sup> Länge und 60<sup>mm</sup> Breite bis zur Höhe von 40<sup>mm</sup> füllte. Die Elektroden, Kupferplatten von demselben Querschnitt wie der Glastrog, standen durch dünne Silberdrähte mit den Quadrantenpaa-

ren d  
trioll  
Neusil  
kreis  
drähte  
führte  
In  
elektro  
retisch  
gende

Subs

Met  
400<sup>mm</sup>  
Met  
200<sup>mm</sup>

An  
darauf  
Wider  
W  
nem  
pfer  
meter  
einer  
so ze  
Elekt  
der S  
oder

Pogg

ren des Elektrometers in Verbindung. Statt der Kupfervitriollösung konnte mit einem Rheostaten eine Reihe von Neusilberspiralen von gleichem Widerstand in den Stromkreis eingeschaltet werden, so daß dann die dünnen Silberdrähte zu den Enden dieses metallischen Widerstandes führten.

In beiden Fällen zeigten Multiplicator und Quadrant-elektrometer dieselbe Ablenkung, die nahezu mit den theoretisch berechneten Werthen übereinstimmten, wie die folgende Zusammenstellung zeigt.

Substanz	$\varphi$	Multiplicator $i$		Elektrometer $n - p$	
		beob.	ber.	beob.	ber.
	$\infty$	0		246,25	
Metall	70 Q.E.	138	138	185,5	185,5
400 <sup>mm</sup> CuSO <sub>4</sub>	do.	136,7	138	185	185,5
Metall	35 Q.E.	217,9	221,1	143,2	148,4
200 <sup>mm</sup> CuSO <sub>4</sub>	do.	212,7	221,1	137	148,4

$$R = 23,1 \text{ Q.E.}$$

Andere Versuche gaben ähnliche Resultate. Es würde daraus folgen, daß sich metallische und elektrolysirbare Widerstände gleich verhalten.

Wurden durch Wollaston'sche Elektroden aus dünnem Kupferdraht zwei verschiedene Querschnitte der Kupfervitriollösung mit den Quadrantenpaaren des Elektrometers leitend verbunden, während der elektrische Strom einer 6gliedrigen Grove'schen Säule durch die Lösung floss, so zeigte das Elektrometer constante Ablenkung, wenn die Elektroden bei constantem Abstand von einander parallel der Stromrichtung verschoben wurden und an der Ecke oder in der Mitte eines Querschnitts sich befanden.

(Schluß im nächsten Heft.)

## II. Ueber Apparate und Beobachtungsmethoden für krystallographisch-optische Untersuchungen; von Paul Groth.

Die Apparate, deren man zu krystallographisch-optischen Untersuchungen bedarf, sind zunächst ein Polarisationsinstrument zur Beobachtung der Farbenringe und zur Messung des Winkels der optischen Axen. Hr. Des Cloiseaux hat (*Ann. des mines, t. VI. 1864, diese Ann. Bd. CXXVI, und Taf. 5.*) einen Apparat angegeben, welcher den grossen Vortheil gewährt, dass ein und dasselbe Fernrohr mit grossem Gesichtsfeld, welches vertical aufgestellt zur einfachen Beobachtung der Farbenringe dient, zugleich, in ein horizontales Stativ mit Kreis eingeschoben, benutzt wird, um den Winkel der optischen Axen zu messen. Für den ersteren Zweck, für das Aufsuchen der Lage der optischen Axen, ist das grosse Gesichtsfeld unerlässliche Bedingung; wegen der daraus folgenden kurzen Brennweite des Objectiv- und Sammellinsensystems indess hat Hr. Des Cloiseaux sein horizontales Instrument für einen sehr kurzen Abstand beider Theile einrichten müssen, so dass man zwischen denselben, besonders wenn auch noch ein Oelgefäss oder dergleichen eingefügt ist, eine einigermasssen grosse Krystallplatte nicht, wie es zur Messung nöthig ist, herumdrehen kann. Diefs bewog Hrn. v. Lang, das von ihm beschriebene Instrument (*»Verbesserter Axenwinkel-Apparat«* Wien. Akad. Ber. Bd. LV, April 1867) mit einem Fernrohr von weit grösserer Brennweite zu versehen. Dadurch ist die freie Beweglichkeit einer grossen Krystallplatte ermöglicht, aber das Gesichtsfeld entsprechend verkleinert, dasselbe Fernrohr kann demnach nicht zur Aufsuchung der Farbenringe dienen, der Apparat hat also eine weit mehr eingeschränkte Anwendung, als der Des Cloiseaux'sche. Es lässt sich Letzterer indess, wie wir sehen werden, leicht so einrichten, dass er alle Vortheile des

v. Lang  
man al  
als kle  
des Fe  
hat fer  
nämlic  
Krysta  
Manip  
Fernro  
Winkel  
bei de  
Krysta  
ist, w  
drehba  
ben, c  
genug  
richtig  
bietet  
tung  
schen  
den S  
sehr l  
beim  
zu die  
(vergl  
Luftb  
kel d  
richtu  
einen  
Vorth  
nach  
in Pa  
sani  
achtu  
welch  
in de  
das F

v. Lang'schen Apparates mit den seinigen vereinigt, daß man also mit demselben große Krystallplatten ebenso gut, als kleine, untersuchen kann, ohne daß das Gesichtsfeld des Fernrohrs verringert wird. Eine wichtige Verbesserung hat ferner Hr. v. Lang an seinem Instrument angebracht, nämlich eine Vorrichtung zum Centriren und Justiren der Krystallplatte, welche so eingerichtet ist, daß man diese Manipulationen vornehmen kann, während man durch das Fernrohr die Interferenzfigur beobachtet. Wenn man den Winkel der optischen Axen in Oel messen will, so ist es bei dem Des Cloiseaux'schen Instrument nöthig, die Krystallplatte, wenn sie nicht richtig centriert oder justirt ist, wieder herauszuziehen (sie wird von einer einfachen drehbaren Pincette gehalten), mit den Fingern zu verschieben, dann wieder einzulassen und zu beobachten, ob man genug geändert hat oder nicht, usw., bis man zufällig die richtige Lage getroffen hat. Diesem Verfahren gegenüber bietet die allerdings weit complicirtere Lang'sche Vorrichtung außerordentliche Vortheile. Da der Winkel der optischen Axen oft ein so großer ist, daß die dieselben passirenden Strahlen nicht mehr in Luft austreten, so ist es eine sehr häufig vorkommende Aufgabe, den Winkel derselben beim Austritt in Oel zu messen. Hr. Des Cloiseaux hat zu diesem Zweck ein sehr bequemes Oelgefäß angegeben (vergl. d. Ann. Bd. CXXVI, Taf. 5), ferner ein metallenes Luftbad, um zu untersuchen, welche Aenderungen der Winkel der Axen in erhöhter Temperatur erfährt. Beide Vorrichtungen lassen sich mit einigen Modificationen auch für einen solchen Apparat verwenden, welcher zugleich die Vortheile des Lang'schen besitzt. Ferner enthalten die nach Hrn. Des Cloiseaux's Angaben von Hrn. Soleil in Paris verfertigten Instrumente noch ein sogenanntes Pisani'sches Goniometer, bestehend in einem kleinen Beobachtungsfernrohr und einem ebensolchen Spaltfernrohr, welche mit dem Theilkreis des horizontalen Instrumentes in der Weise zu verbinden sind, daß das Spaltfernrohr fest, das Beobachtungsfernrohr mit der Alhydade verbunden, also

mit dieser drehbar ist. Nach Herausnahme der zum Halten der Krystallplatte bestimmten Pincette kann man im Centrum ein drehbares Tischchen aufsetzen, und besitzt so ein kleines Goniometer zur Bestimmung der Brechungsexponenten. Ich habe mich überzeugt, daß man mit diesem sehr bequemen kleinen Instrument, selbst bei Prismen von sehr geringer Größe, Brechungsexponenten auf einige Einheiten der vierten Decimale genau bestimmen kann.

Als ich vor Kurzem Veranlassung hatte, für Untersuchung sowohl, als für Demonstrationen in Vorlesungen, einen Polarisationsapparat construiren zu lassen, habe ich für denselben eine solche Anordnung gewählt, daß er alle Vortheile vereinigt, welche die beiden von Hrn. Des Cloiseaux und Hrn. v. Lang angegebenen Apparate einzeln besitzen, und es gelang mir, in Hrn. Mechaniker Fuefs in Berlin einen Künstler zu finden, welcher nicht nur den ganzen Apparat mit höchster Präcision ausführte, sondern einzelne Theile desselben auch noch vereinfachte oder verbesserte. Um indeß auch noch andere Messungen, welche bei krystallographisch-optischen Untersuchungen vorkommen, damit anstellen zu können, ist der Apparat noch vielfach erweitert worden, nämlich um Vorrichtungen, welche dazu dienen, den Planparallelismus einer Krystallplatte schnell annähernd zu prüfen und die Abweichung von der normalen Lage der Schnittfläche gegen die Halbirende der optischen Axen zu bestimmen; ferner habe ich das Instrument so eingerichtet, daß man, wie bei dem Nörremberg'schen, das Linsensystem leicht ausschalten und mit parallelem Licht beobachten kann. Die letztere Anordnung des Apparates gestattet es, ihn zugleich als Kobell'sches *Stauroscop* zu benutzen. Indefs ist die Genauigkeit, mit welcher die Lage der optischen Hauptschnitte eines Krystalls mit dem *Stauroscop* bisher bestimmt werden konnte, meist eine sehr geringe; es ist mir gelungen, durch eine sehr einfache Modification dieses Instrumentes eine weit größere Genauigkeit jener Messungen zu erzielen. Das erwähnte Goniometer zur Messung der Brechungsexponenten habe ich in

ganz  
Appa  
stallm  
verbin  
Centr

In  
dasse  
tersu  
es m  
Benut  
const  
mitte  
per  
nicht  
besp  
darab  
die c  
entb  
zu e  
tik  
und  
mir  
sten  
Stan  
ohne  
setz  
halte  
(Am

opti  
Kry  
des  
es c  
und  
der

ganz ähnlicher Weise adoptirt, dadurch besitzt man in dem Apparat zugleich fast alle Theile eines *Goniometers* zu *Krystallmessungen*; es lag also nahe, auch ein solches damit zu verbinden, wozu die Anfertigung eines Krystallträgers mit Centrir- und Justirvorrichtung genigte.

In der dem Instrumente nunmehr gegebenen Form dient dasselbe also zu allen, bei krystallographisch-optischen Untersuchungen überhaupt vorkommenden Arbeiten, und war es mein Bestreben, dasselbe mit möglichst ökonomischer Benutzung der einzelnen Theile für mehrere Zwecke, zu construiren. Bei der großen Wichtigkeit, welche die Ermittlung der optischen Constanten der krystallisirten Körper für die praktische Mineralogie besitzt, scheint es mir nicht ganz überflüssig, eine ausführlichere Beschreibung des besprochenen Apparates mitzutheilen, welche namentlich darauf berechnet seyn soll, den Mineralogen, für welche die optische Untersuchung der Krystalle nach gerade unentbehrlich geworden ist, welche aber selbst nicht die Zeit zu eingehenden praktischen Studien in der Experimentaloptik gefunden haben, diejenigen Methoden der Untersuchung und die Anordnung der Apparate zu beschreiben, welche mir nach mehrjähriger Anwendung derselben die geeignetsten zu seyn scheinen, und dadurch jene Forscher in den Stand zu setzten, sich mit dergleichen Untersuchungen, auch ohne eingehende optische Studien, zu beschäftigen. Ich setze dabei im Folgenden besonders die Kenntniss des Inhaltes der bereits citirten Abhandlung von Des Cloiseaux (*Ann. d. min. T. VI, 1864, d. Ann. Bd. CXXVI*) voraus.

#### 1. Das Polarisationsinstrument.

Zur Aufsuchung der Farbenringe, also der Lage der optischen Axen, welche in den meisten Fällen ja sofort das Krystallsystem erkennen läßt, ist ein großes Gesichtsfeld des Instrumentes nöthig; ein solches von etwa  $130^\circ$ , wie es das Des Cloiseaux'sche besitzt, dürfte völlig genügen, und habe ich daher das meinige in Bezug auf Zahl und Art der Linsen ganz ebenso einrichten lassen (s. Fig. 1, Taf. I)



Das Licht wird durch einen gewöhnlichen Spiegel *a* in das Nicolrohr *b*, welches in dem Rohr *c* verschiebbar ist, reflectirt; das erstere enthält einen grossen Nicol *d* zwischen zwei gleichen Linsen *ee'*, deren Brennpunkte in der Mitte von *b* zusammenfallen, so daß der ganze auf die untere Linse fallende Strahlencylinder, in einen Kegel verwandelt, durch den Nicol hindurchgelangen kann. Das denselben passirende Licht hat eine weit grössere Intensität, als das von einem Satz dünner Glasplatten reflectirte <sup>1)</sup>, und ist vollständiger polarisirt. Das Rohr *c*, welches in den Träger *f* eingeschoben ist, trägt oben den kurzen Einsatz *g*, in dem sich das Sammellinsensystem *h* befindet. Dasselbe ist stets, wenn man grosses Gesichtsfeld haben will, bis zur Berührung mit der Glasplatte des Krystallträgers *i* heraufzuschieben. Mit dem Träger *f* ist der Kreis *k*, besonders für die Stauroskopvorrichtung bestimmt, fest verbunden; auf dem oberen, ringförmigen Theil des Trägers *f* dreht sich die ebenfalls ringförmige Kappe *l* mit dem Nonienkreis. Diese trägt oben die mit Messingring versehene Glasplatte *i*, auf welche der Krystall gelegt wird, und die, am Rande mit einer Durchbohrung, durch welche ein Stift geht, versehen, nur mit *l* zugleich gedreht, aber auch nach oben abgehoben werden kann. An den durch Stellschraube an dem dreiseitigen Strahlprisma des Stativs verstellbaren Träger *m* befindet sich das eigentliche Beobachtungsfernrohr, bestehend aus dem Rohr *n* mit dem Objectivsystem *o*, dem Glasmikrometer *p*, dem Ocularrohr *q* nebst Ocular *q'*, und dem analysirenden Nicol *r*. Das Ocularrohr hat im oberen zwei gegenüberstehende verschließbare Schlitzte, durch

1) Von einem Glimmerblättchen mit grossen Axenwinkeln, dessen Oberfläche =  $\frac{1}{375}$  Mlm., erhalten durch Bedecken einer Glimmerplatte mit Stanniol, in welchem eine entsprechend grosse Oeffnung, erscheint das Axenbild noch recht deutlich. Ein so lichtstarkes Instrument ist daher sehr geeignet zur Aufsuchung der Axen kleinerer Mineralpartikel in Dünnschliffen feinkörniger Gesteine, falls diese nun noch dick genug sind, und durch übergeklebtes Stanniol das Licht der benachbarten Theile abgehalten wird.



welche ein langes Viertelundulations-Glimmerblatt (dessen Hauptschnitt II der Längsrichtung) oder ein Quarzkeil zur Bestimmung des Charakters der Doppelbrechung eingeschoben werden kann. Das Glimmerblatt genügt zu diesen Bestimmungen in allen den Fällen, wo man es mit einaxigen Platten, senkrecht zur Axe, oder mit zweiaxigen, senkrecht zur ersten Mittellinie zu thun hat (vergl. besonders Dove, opt. Studien).

Bedarf es eines großen Gesichtsfeldes, so muß man natürlich das Objectiv wegen dessen kurzer Brennweite dem Krystall außerordentlich nähern (etwa  $\frac{1}{2}$  Mllm.), und derselbe darf nicht zu dick sein. Hat man es mit einem Krystallsplitter von unregelmäßiger Oberfläche zu thun, so muß man bekanntlich, um deutlichere Interferenzbilder zu erhalten, denselben mit Canadabalsam zwischen zwei Glasplatten kitteten; diese Platten hat man daher von dünnem Glase zu nehmen. Bei dickeren Krystallen bleibt der Brennpunkt des Objectivs über demjenigen der Sammellinsen, man wird also nun im mittleren Theil des Gesichtsfeldes die Interferenzerscheinungen erblicken; um sie im ganzen Gesichtsfeld zu sehen, welches aber dann einem kleineren Winkel entspricht, kann man eine oder mehrere der Objectivlinsen *o* abschrauben.

Mittelst des Glasmikrometers *p* kann man eine ungefähre Messung des Axenwinkels bewerkstelligen, nachdem man die Werthe der einzelnen Theilstriche desselben empirisch festgestellt hat. Dasselbe dient mir ferner bei Demonstrationen in Vorlesungen dazu, die Erweiterung und Verengerung der Ringe bei einaxigen Körpern, die Verschiedenheit des Axenwinkels bei zweiaxigen, usw. in verschiedenfarbigem Licht, leicht erkennbar zu machen. Ein zweites Glasmikrometer *p'*, aus einem einfachen Kreuz bestehend, ist in der Brennebene der Sammellinsen *h* angebracht und wird deshalb gleichzeitig mit dem oberen gesehen. Bringt man beide durch Drehung des Rohres *n* zur Deckung und legt eine Krystallplatte auf den Träger, so wird das untere Mikrometer gegen das obere seitlich ver-

schoben werden, sobald die beiden Flächen der Platte nicht genau parallel sind. Eine Abweichung von  $20'$  in der Neigung der beiden Flächen ist noch deutlich zu erkennen. Da es bei sehr kleinen Platten (von  $1 \square$  Mllm. und weniger Fläche), welche man sich zur Untersuchung selbst schleift, schwerlich möglich ist, einen genaueren Parallelismus, als auf  $\frac{1}{2}$  bis  $1^\circ$  herzustellen, so ist dies Mittel vollkommen ausreichend, um sich schnell zu überzeugen, ob die Platte genügend parallel. Bei grossen Platten, welche genauer planparallel zu schleifen sind, wird man die allerdings weit umständlichere Prüfung mittelst einer Goniometermessung vorziehen.

Will man das Polarisationsinstrument zur Beobachtung *im parallelen Licht* verwenden, so vertauscht man das ganze Fernrohr mit einem kurzen offenen Rohr *s* Fig. 2, in welches das Rohr *r* mit dem Analysator hineinpasst, schiebt das Rohr *c* nach Abnahme des Krystallträgers *i* so weit herauf, bis das Ansatz-Stück *g* sich über dem Rand *l* befindet, zieht dasselbe, also die Sammellinsen, nach oben heraus, endlich *c* wieder in seine vorige Stellung zurück, und legt den Krystallträger wieder auf. Das Instrument in dieser Zusammensetzung kann nun zu allen Beobachtungen *im parallelen Licht*, wie zu der gekühlten und gepressten Gläser, der Farbe von circularpolarisirenden Platten usw., gebraucht werden.

## 2. Das Stauroskop.

Zur Bestimmung der Lage der optischen Hauptschnitte in monoklinischen und triklinischen Krystallen (in welchen dieselbe nicht unmittelbar durch die Symmetrie der Krystallform gegeben ist, wie bei den rhombischen), hat man verschiedene Methoden benutzt. Die kürzeste, aber sehr ungenaue, ist die Einstellung des Krystalls auf seine Hauptauslöschung *im parallelen Licht*, welche immer stattfindet, wenn zwei Hauptschnitte desselben parallel den Polarisations-ebenen der beiden gekreuzten Nicols liegen; da man hierbei den Krystall immerfort sieht, so kann man ungefähr beur-

theilen, ob z. B. seine Prismenkante parallel dem einen (und senkrecht zum anderen) Nicol steht, wenn er am dunkelsten erscheint, oder ob dieß nicht der Fall ist; im ersten Falle ist er rhombisch, im zweiten monoklinisch oder triklinisch, und man kann eine ungefähre Schätzung des Winkels, den der Hauptschnitt mit der Prismenkante bildet, nach dem Augenmaafse vornehmen. Eine genaue Messung ist dagegen möglich durch die sinnreiche Methode Senarmont's, durch Herstellung eines künstlichen Zwillingskrystalls (vergl. Des Cloiseaux, l. c.); es gehört aber dazu ein sehr sorgfältiger und schwieriger Schliff und die Methode kann nur in sehr geübten Händen so genaue Resultate geben, wie sie z. B. Hr. Des Cloiseaux, der dieselbe vielfach anwendet, erhielt. Die Methode ist endlich auch nicht allgemein genug, da sie nur bei denjenigen monoklinischen Krystallen anwendbar ist, deren optische Axenebene die Symmetrieebene ist. Allgemeiner Anwendung für den in Rede stehenden Zweck fähig, ist dagegen das sogenannte Kobell'sche *Stauroskop*. Dieses Instrument in seiner einfachsten Form, wie es zuerst von Hrn. v. Kobell (s. Münchner gel. Anz. 1855, diese Ann. Bd. XCV, S. 320) vorgeschlagen worden ist, besteht in einem Polarisationsinstrument für paralleles Licht, in welchem der zu untersuchende Krystall auf einer drehbaren, mit Nonius versehenen Platte aufgeklittet wird, und zwar so, daß die Kante, von welcher man bei der Messung ausgehen will, parallel graden Linien liegt, welche auf dem Krystallträger eingerissen, und selbst wieder parallel der Richtung  $0^\circ$  bis  $180^\circ$  am Nonius sind. Darüber ist eine zur Axe senkrechte Kalkspathplatte eingeschaltet, deren schwarzes Kreuz man nur dann erblickt, wenn die Hauptschnitte des unteren drehbaren Krystalls parallel den Polarisationsebenen der beiden Nicols liegen. Ist nun die Richtung  $0^\circ$  bis  $180^\circ$  des darunter befindlichen festen Theilkreises parallel dem Hauptschnitte des einen Nicols, so erhält man den gesuchten Winkel durch einfache Ablesung des Nonius in der Stellung, bei welcher das Interferenzbild des Kalkspathes wieder erscheint.

Da bei Anwendung zweier Nicols (statt eines Spiegels und eines Nicols) die Polarisationsebene des einen nie genau parallel dem Nullpunkt des Kreises gestellt werden kann, hierdurch aber natürlich ein beträchtlicher Fehler in der Bestimmung entsteht, so wandten die Hrn. Murmann und Rotter (Wiener Akad. Sitzungsber. XXXIV, 135) eine einfache Methode an, denselben zu eliminiren. Sie drehten nämlich die Platte um  $180^\circ$ , so daß der Krystall nach unten gekehrt liegt; der in Rede stehende Fehler tritt dann mit dem entgegengesetzten Vorzeichen auf; die halbe Summe der beiden Ablesungen giebt also den gesuchten Winkel davon völlig unabhängig. Ein mit Benutzung dieses Principes construirtes Stauroskop gab Hr. Brezina an (diese Ann. Bd. CXXVIII, 446). Derselbe hat nun neuerdings (s. Schrauf, physik. Mineralogie, II, 220) statt der Kalkspathlamelle eine Doppelplatte vorgeschlagen, welche eine weit genauere Einstellung erlaubt, da es sich bei derselben nicht um die Beurtheilung der Zu- und Abnahme der Intensität des Interferenzbildes beim Drehen des untersuchten Krystalls handelt, sondern die Ortsveränderung des schwarzen Mittelbalkens (s. die Fig. 41, 42 a. a. O.) als Indicator dient. Ich habe mich überzeugt, daß man nach kurzer Uebung die Lage des Hauptschnitts bis auf wenige Minuten sicher bestimmen kann, wenn man die Einstellung doppelt vornimmt, so daß man zuerst in der Stellung abliest, in welcher man oben noch eine Drehung des Mittelbalkens nach rechts sieht, alsdann in der, in welcher man eine ähnliche Abweichung nach links wahrnimmt, von beiden das Mittel nimmt, und diese Operation, welche nicht mehr als eine Minute in Anspruch nimmt, 3 bis 4mal wiederholt. Durch die Methode der Umlegung der Platte um  $180^\circ$  und durch die Genauigkeit der Einstellung, welche die Brezina'sche Doppelplatte gewährt, hängt die Bestimmung des gesuchten Winkels zwischen Hauptschnitt und Krystallkante nur noch von der Genauigkeit ab, mit welcher die letztere an die auf der Trägerplatte eingerissenen Linien angelegt werden kann, da diese selbst stets genü-

gend genau parallel der Richtung  $0^\circ$  bis  $180^\circ$  des Nonienkreises herzustellen sind. Die parallele Befestigung des Krystalls geschieht nun aber bei allen bisher angewandten Stauroskopvorrichtungen nach dem Augenmaafs, und es liegt auf der Hand, dafs dieselbe selbst bei einem grossen, schön ausgebildeten, tafelförmigen Krystall, dessen fragliche Kante eine beträchtliche Länge hat, nicht mit einer solchen Genauigkeit auszuführen ist, welche sich der erreichbaren Genauigkeit der eigentlichen Messung irgendwie nähert; die letztere wird also dadurch fast illusorisch gemacht. Bei kleinen Krystallen, deren Kanten sehr kurz sind, oder bei solchen, deren Flächen treppenartig abgesetzt, so dafs die Kante einen von ihrer eigentlichen Richtung abweichenden Verlauf zu haben scheint, wird der Fehler, den man bei jener Befestigung begehen kann, sicher mehrere Grade betragen. In dem letztern Fall ist nun auch das von den Schülern Grailich's benutzte Auskunftsmittel, — den Krystall eine Anzahl Mal abzunehmen, neu aufzusetzen, die ganze Messung entsprechend oft zu wiederholen und endlich die Mittel aller Werthe zu nehmen —, abgesehen von der grossen Vervielfältigung der zur Messung nöthigen Zeit, nicht anwendbar, weil dann nicht, wie bei einem gut ausgebildeten Krystall, anzunehmen ist, dafs man denselben ebenso oft nach der einen, als nach der andern Seite abweichend, aufgesetzt hat; vielmehr wird man eine treppenförmig abgesetzte oder gekrümmte Kante stets nach einer und derselben Seite schief anlegen. Diesem Uebelstande kann man nun durch ein sehr einfaches Verfahren vollständig abhelfen, dadurch dafs man nämlich den Parallelismus der Krystallkante mit einer bestimmten Richtung am Krystallträger (welche Richtung aber nicht durch eingerissene Linien, sondern ebenfalls durch eine Kante dargestellt wird) prüft, indem man mittelst des Goniometers untersucht, ob die zwei Paar Flächen, welche diese beiden Kanten bilden, in krystallographischem Sinne in einer Zone liegen, andernfalls die Abweichung (wie wir sehen werden, in sehr

einfacher Weise) bestimmt, und als Correction des gefundenen Winkels einführt.

Die Einrichtung des unter 1. beschriebenen Polarisationsapparates zur Beobachtung im parallelen Licht kann nun ohne große Veränderungen zugleich zur Herstellung eines solchen Stauroskops benutzt werden, und habe ich dasselbe nach dem soeben auseinandergesetzten Princip in folgender Weise construirt.

In den Träger *f* des Stativs (Fig. 2) wird das Rohr *c* mit *b*, aber ohne den Einsatz *g*, eingeschoben, so daß also durch dasselbe *paralleles* linear polarisirtes Licht einfällt. Statt des Krystallträgers *i* wird nun der Träger *t*, ebenfalls am Rande durchbohrt, aufgesetzt; derselbe besteht aus einer Messingplatte mit viereckigem weitem Ausschnitt, neben welchem eine Stahlplatte *u* aufgeschraubt ist, deren vorderer oberer Rand von einer daran gelegten, zu ihr verticalen Fläche nur in zwei Punkten berührt wird. Die Verbindungslinie dieser beiden Punkte ist genau parallel der Linie  $0^\circ - 180^\circ$  des Nonienkreises *l*, mit welchem die Platte *t* ja in fester Verbindung steht. An dieser liegt in der erwähnten Weise die aus schwarzem Glase verfertigte *planparallele* Platte *v* an, nämlich mit einer schmalen Seitenfläche, welche genau rechtwinklich zur oberen Fläche ist, so daß also die Kante zwischen der letztern und der schmalen Seitenfläche, welche Flächen beide polirt sind, genau parallel der Verbindungslinien  $0^\circ - 180^\circ$  des Nonienkreises ist. Die schwarze Platte ist nun mit einer im Centrum dieses Kreises befindlichen Oeffnung durchbohrt, auf welche der zu untersuchende Krystall mit Canadabalsam aufgeklebt wird, und zwar sind mehrere solcher Platten mit verschieden großen Oeffnungen vorhanden. Zur Befestigung des Krystalls wird die kleine Platte, die durch eine Feder gegen *u* gepreßt wird, herabgenommen, die Krystallkante, um die es sich handelt, ungefähr parallel und möglichst nahe an die Kante der beiden polirten Flächen von *v* (*v'* und *v''* in Fig. 3) gelegt und so der Krystall befestigt; darauf wird Beides zusammen auf das Goniometer



gebracht und die Kante  $v'v''$  centrirt und justirt, natürlich bei so steiler Incidenz, daß Strahlen, an der Kante  $v'v''$  vorbei, noch die Fläche  $w''$  treffen können. Wenn der Krystall fest angedrückt ist, so muß das von der Fläche  $w'$  reflectirte Bild zusammenfallen mit dem von  $v'$ ; das der andern Krystallfläche  $w''$  wird nur dann in derselben Zone liegen, wenn die Kante  $w'w''$  wirklich genau parallel der Kante  $v'v''$  ist. Statt diesen Parallelismus herzustellen, was ein langes Probiren erfordern würde, ist es das Einfachste, den Winkel zu bestimmen, um welchen der Strahl, der von  $w''$  reflectirt wird, von der Ebene, in welcher die Reflexion von  $v'$ ,  $v''$ ,  $w'$  stattfindet, abweicht, und aus diesem Winkel die Schiefe der Kante  $w'w''$  gegen  $v'v''$  zu berechnen.

Ist dieser Winkel  $= \delta$ , der Winkel der Kante  $w':w'' = \gamma$ , der Einfallswinkel  $= x$ , also der Winkel der Richtung: leuchtendes Object — Krystall, mit der optischen Axe des Fernrohrs  $= 2x$ , so ist für den gesuchten Winkel zwischen Kante  $v'v''$  und  $w'w'' = \alpha$ :

$$\sin \alpha = \frac{\sin \delta \sqrt{2}}{(1 + \cos 2x \cos \delta) \sin \gamma} \quad (\text{I}).$$

Diese Formel<sup>1)</sup> verwandelt sich in die sehr einfache

$$\sin \alpha = \frac{\sin \delta}{\sin \gamma} \sqrt{2} \quad (\text{II})$$

für den Fall  $2x = 90^\circ$ , welchen man mit jedem Goniometer leicht realisiren kann<sup>2)</sup>. Um den Winkel  $\delta$  schnell bestimmen zu können, muß man am Goniometer (das kleine, weiter unten beschriebene, dem ganzen Apparat beigegebene Goniometer ist vollständig für diesen Zweck einge-

1) Bei Herleitung dieser Formel, welche umständlicher ist, als es auf den ersten Anblick erschien, hat mich Hr. Löwenherz freundlichst unterstützt.

2) Bei dem weiterhin beschriebenen kleinen Goniometer in folgender Weise: das feststehende Fernrohr ist auf irgend einen Punkt, den man markirt, gerichtet; man dreht es um, schraubt es auf die Alhidade, richtet es auf denselben Punkt, liest ab, dreht genau um  $90^\circ$  und stellt das Beobachtungsobject (kleine Flamme u. dergl.) so auf, daß es bei dieser Stellung am Mittelfaden steht.



richtet) ein Fernrohr mit grossem Gesichtsfeld (5 bis  $6^\circ$ ) haben, damit in allen Fällen das reflectirte Bild noch im Fernrohr sichtbar ist, selbst, wenn man den Krystall um 2 bis  $3^\circ$  schief angelegt hat. Das Fernrohr muß ferner mit einem Glasmikrometer mit feiner Theilung versehen seyn, für welche der Winkelwerth eines Theiles (bei meinem Fernrohr =  $18' 30''$ ) empirisch bestimmt ist. Alsdann kann der Winkel  $\delta$  unmittelbar durch Multiplication dieses Strichwerthes mit der in Ganzen und Zehnteln der Mikrometertheile abgelesenen Abweichung vom Mittelstrich gefunden werden. Kennt man ferner aus der krystallographischen Untersuchung den Winkel  $\gamma$  und hat man in angegebener Weise  $2\alpha = 90^\circ$  gemacht, so kann man die gesuchte Correction  $\alpha$  der Stauroskopmessung unmittelbar aus der folgenden Tabelle (nach Formel II berechnet) ablesen, respective interpoliren.

Tabelle der Correction  $\alpha$  für die Stauroskopmessungen.

$\delta$	$\gamma = 20^\circ$	$= 25^\circ$	$= 30^\circ$	$= 35^\circ$	$= 40^\circ$	$= 50^\circ$	$= 60^\circ$	$= 70^\circ$	$= 80^\circ$	$= 90^\circ$
$0^\circ 10'$	$0^\circ 41'$	$0^\circ 33'$	$0^\circ 28'$	$0^\circ 26'$	$0^\circ 22'$	$0^\circ 18'$	$0^\circ 16'$	$0^\circ 15'$	$0^\circ 14'$	$0^\circ 14'$
0 20	1 23	1 7	0 57	0 49	0 44	0 37	0 33	0 30	0 29	0 28
0 30	2 4	1 40	1 25	1 14	1 6	0 55	0 49	0 45	0 43	0 42
0 40	2 45	2 14	1 53	1 39	1 28	1 14	1 5	1 0	0 57	0 57
0 50	3 27	2 47	2 22	2 3	1 50	1 32	1 22	1 15	1 12	1 11
1	4 8	3 21	2 50	2 28	2 12	1 51	1 38	1 30	1 26	1 25
1 10	4 50	3 54	3 18	2 53	2 34	2 9	1 54	1 45	1 41	1 39
1 20	5 31	4 28	3 46	3 17	2 56	2 28	2 11	2 0	1 55	1 53
1 30	.	4 58	4 12	3 40	3 18	2 46	2 26	2 14	2 8	2 6
1 40	.	.	4 43	4 6	3 40	3 5	2 43	2 30	2 24	2 21
1 50	.	.	.	4 31	4 2	3 23	3 0	2 46	2 38	2 36
2	.	.	.	.	4 24	3 42	3 16	3 1	2 52	2 49

Ist diese Correction bestimmt, so setzt man die Platte  $v$  wieder auf den Ausschnitt von  $t$ , der dadurch ganz bedeckt wird, auf, so dafs sie von der Feder festgehalten wird. Als Beobachtungsrohr benutzt man entweder  $s$  Fig. 2 mit dem Nicol  $r$ , oder, um ein verkleinertes und schärferes Interferenzbild zu erhalten, das Rohr  $n$  Fig. 1, aber nachdem man die drei untersten Objectivlinsen abgeschraubt hat, so dafs nur eine, und das Ocular übrig bleibt. Nachdem man dieses in den Träger  $m$  eingeschoben, das Nicolrohr  $r$  eingesetzt und beide Nicols gekreuzt hat, schiebt man von unten die Messingkappe  $x$ , welche die Brezina'sche Doppelplatte enthält, über, und dreht dieselbe in diejenige Stellung, in welcher sie die empfindliche Interferenzfigur zeigt. Diese Stellung ist durch eine Marke an  $n$  und  $x$  bezeichnet<sup>1)</sup>. Da die Brennweite des Objectivsystems jetzt weit gröfser ist, mufs man das Ocularrohr  $q$  ziemlich weit ausziehen. Die eigentliche Messung geht nun ganz so vor sich, wie mit dem Brezina'schen Instrument; man liest mehrere Einstellungen ab, dreht dann die Krystallplatte (und zwar durch Umlegen der Platte  $v$ , so dafs die Fläche  $v''$  wieder an  $u$  anliegt) um  $180^\circ$ , und macht ebenso viele Einstellungen. Die halbe Summe der Mittel beider Gruppen von Beobachtungen ist der gesuchte Winkel, an welchem aber noch die zuerst bestimmte Correction  $\alpha$  anzubringen ist. Um die Genauigkeit der so verbesserten Methode zu prüfen, wandte ich einen Krystall an, bei welchem der Winkel der Schwingungsebenen mit gewissen Krystallkanten *absolut genau* bekannt ist, nämlich rhombischen Schwerspath, wo derselbe  $= 0$ . Ich fand ihn aus dem Mittel von vier Einstellungen auf jeder Seite, nach Anbringung der besprochenen Correction,  $= 0^\circ 1', 6$ .

- 1) Ueberhaupt tragen alle drehbaren Theile des Instrumentes solche Marken, und sind dieselben stets, um die günstigen Bedingungen der Centrirung usw. herzustellen, zur Berührung zu bringen.

## 3. Axenwinkelapparat.

Das Stativ des Apparates (s. Fig. 4 Taf. I) zur Messung des optischen Axenwinkels in Luft von gewöhnlicher oder von höherer Temperatur, oder in Oel (bei Krystallen mit sehr grossem Axenwinkel), ist demjenigen des Des Cloiseaux'schen Instrumentes ähnlich. In die beiden Röhren  $AA'$  werden einerseits das Beobachtungsfernrohr  $n$  (incl.  $q$  und  $r$ ) mit allen Linsen, andererseits  $g$ ,  $c$  und  $b$ , horizontal eingeschoben. Auf denselben ist der Kreis  $K$  befestigt, in dessen Centrum der drehbare Ring  $B$  die Alhydade  $C$  und einen zweiten Arm  $D$ , zur Drehung derselben, trägt. Dieser Ring  $B$  ist innen konisch ausgebohrt und umfaßt einen zweiten Ring  $E$ , welcher durch die kleine Schraube  $\epsilon$  festgeklemmt werden muß, wenn man den Axenwinkel messen will (vergl. unter Messung der Brechungsexponenten). An dem unteren Ende von  $E$  ist nun die Pincette, welche die Krystallplatte trägt, angeschraubt. Für diese habe ich die Construction des Hrn. v. Lang, nur mit einer kleinen Verbesserung, gewählt (s. v. Lang, l. c.). Von zwei Scheiben  $F$ , welche federnd an einander liegen, ist die untere nach allen Seiten verschiebbar, und mit dieser die ganze übrige Pincette; diese Verschiebung dient zum Centriren der Krystallplatte, nachdem man  $G$  durch Lösen der Klemmschraube  $\gamma$  so weit niedergelassen hat, bis man durch das Fernrohr blickend, die Interferenzfigur am besten sieht, also eine klare, zur Messung geeignete Stelle des Krystalls sich in der verlängerten Axe des Fernrohrs befindet. Dann zieht man dasselbe so weit zurück, daß man den Krystall selbst erblickt, und centriert ihn, ebenso wie einen Krystall bei einer Goniometermessung (dabei löst man vortheilhaft die Schraube  $\epsilon$  und dreht nur den Conus  $E$ , muß aber vor der eigentlichen Messung diesen wieder festklemmen). Beim Einstellen der beiden Axenbilder auf den Mittelpunkt des Mikrometers wird man nun finden, daß beide zu hoch, oder zu niedrig, oder ihre Verbindungslinie nicht horizontal ist; die Platte ist noch zu justiren, und dieß geschieht mittelst

der Kugelverschiebung (Petzval'sche Träger) *H*, deren Drehungscentrum einige Millimeter *unter* dem Ende der Pincette liegt, an welcher Stelle sich die Krystallplatte befindet, deren Centrirung also durch das Neigen derselben nach irgend einer Seite keine erhebliche Aenderung erfährt. Soweit die Construction des Hrn. v. Lang, dessen Pincette indessen den Uebelstand mit der Des Cloiseaux'schen theilt, daß die kleine Glasplatte, auf der man gewöhnlich den Krystall mit Canadabalsam aufklebt, zwischen zwei gegenüberstehenden federnden Schneiden gefaßt ist, und darum nicht festsitzt. Meine Pincette besteht aus einer nicht federnden Hälfte *J'* mit einer relativ großen ebenen vertikalen Fläche, auf welche die Glasplatte mittelst der Schneide der anderen federnden Seite *J'* festgepreßt wird; die Platte muß also immer genau die Lage jener Ebene behalten. Die Pincette ist von stark vergoldetem Stahl gefertigt, um nicht in Oel zu rosten.

Bei der einfachen Messung des Axenwinkels in Luft, geht man mit den Sammellinsen und dem Objectiv des Fernrohres so nahe an die Krystallplatte heran, als es möglich ist, ohne daß dieselbe beim Herumdrehen an eines der beiden Theile anstreift. Je größer die Breite der Platte, desto weiter muß der Abstand der Linsen bleiben, desto kleiner ist das Gesichtsfeld, indess bleibt es selbst bei sehr großen Platten noch groß genug, um bei einiger Uebung schnell die Lage der Axen aufzufinden, wenn man den Krystall vorher im vertikalen Instrument betrachtet, und schon möglichst nahe in der richtigen Lage in der Pincette befestigt hat. Nach der Centrirung und Justirung nimmt man nun die Messung vor, indem man entweder das ganze Instrument auf einem schräg zu stellenden Untersatz aufwärts gegen den hellen Himmel kehrt, oder indem man im dunkeln Zimmer eine breite Leuchtgasflamme vor die Linse setzt. Letzteres ist besonders für kleine oder wenig klare Platten zu empfehlen, für die große Intensität der Beleuchtung nöthig ist. Noch günstiger ist für solche die Beobachtung im homogenen Natriumlicht, wobei man passend

einen  
Mün  
mit g  
ich I  
Mess  
Axen  
men  
beide  
Stric  
und  
Non  
von  
ders  
gesu  
Luft  
C  
wink  
einig  
Auf  
gese  
vorh  
Moh  
dann  
sche  
eine  
sche  
man  
Vor  
von  
terst  
zwe  
Glas  
lins  
hab  
von

einen Bunsen'schen Brenner mit breiter schlitzförmiger Mündung anwendet, und in dessen Flamme einen Draht mit geschmolzenem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bringt (für andere Farben wende ich  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$  an). Will man eine recht genaue Messung (dann natürlich nur in homogenem Licht, da der Axenwinkel für verschiedene Farben verschieden) vornehmen, so stellt man durch Drehen des Armes *D* jede der beiden schwarzen Hyperbeln nicht bloß auf den mittelsten Strich des Mikrometers, sondern auch auf mehrere rechts und links benachbarte ein, liest bei jeder Einstellung den Nonius *C* ab, reducirt schliesslich jede der zwei Gruppen von Messungen auf den Mittelstrich, und nimmt das Mittel derselben. Die Differenz der beiden Mittelwerthe ist der gesuchte Winkel der optischen Axen bei ihrem Austritt in Luft.

Ganz ebenso operirt man in Oel, in welchem der Axenwinkel ein weit kleinerer ist, und welches man daher bei einiger Gröfse desselben häufig anzuwenden genöthigt ist. Auf das verstellbare Tischchen *L* kann das Oelgefäß *M* aufgesetzt und durch  $\lambda$  festgeschraubt werden. Dasselbe wird vorher mit möglichst farblosem, gebleichten Oliven- oder Mohnöl, dessen Brechungsexponent bestimmt ist, gefüllt, und dann die Platte eingetaucht. In dem Des Cloiseaux'schen Instrument ist das Oelgefäß so schmal, dafs man nur eine sehr kleine Platte darin umdrehen kann, in dem Lang'schen dagegen sehr weit; bei Anwendung des letztern mufs man aber auf ein grofses Gesichtsfeld verzichten. Um beide Vortheile geniessen zu können, habe ich zwei Oelgefäfsse von verschiedener Weite anfertigen lassen. Ist die zu untersuchende Platte für das erste zu grofs, so nehme ich das zweite, bei dessen Anwendung das Fernrohr (dicht an die Glaswand herangeschoben) viel weiter von dem Sammel-linsensystem absteht, also nur ein kleineres Gesichtsfeld haben kann.

Dieselbe Verbindung der Vortheile der beiden Apparate von Des Cloiseaux und Lang habe ich bei der Con-

struction des Des Cloiseaux'schen Erhitzungsapparates, zur Messung des Axenwinkels in höherer Temperatur, benutzt. Derselbe, Fig. 5 Taf. I, ist ein Luftbad mit zwei, neben dem Krystall befindlichen Thermometern, dessen Weite da, wo sich der Krystall befindet, in weiten Gränzen zu verändern ist. Diefs geschieht dadurch, daß die beiden Metallscheiben *N*, in welchen je das runde Planglas *O* eingesetzt und durch eine kleine Feder festgehalten wird (um es austauschen zu können, wenn es ja einmal durch zu schnelles Erhitzen springen sollte), in dem röhrenförmigen Ansatzstücke *P* mittelst eines Schlüssels herein- und herausgeschraubt werden können. Im ersteren Falle kann man das Sammellinsen-, wie das Objectivsystem, bis an die Platten *N* heranschieben, und hat somit einen engen Erhitzungskasten, bei großem Gesichtsfeld für die Beobachtung der Farbenringe. Hat man indeß eine so große Platte, daß sie in jenen engen Raum nicht zu drehen ist, so geht man mit *N*, soweit nöthig, heraus, und kann sich so einen dreimal so weiten Kasten herstellen. Die Erhitzung geschieht am regelmäsigsten durch zwei kleine, seitlich unter dem Luftbad aufgestellte Bunsen'sche Brenner mit Regulirvorrichtung, deren Flamme beliebig verkleinert werden kann.

Bei genauer Messung des Axenwinkels ist es nöthig, zugleich zu untersuchen, ob die angewandte Krystallplatte genau normal zur Halbirenden der beiden Axen geschliffen ist <sup>1)</sup>. Ich habe diesen Zweck nach dem Vorschlage des Hrn. Großmann mit Hülfe eines schon vielfach verwendeten Principis erreicht, nämlich durch Spiegelung eines

- 1) Die von Hrn. Des Cloiseaux angegebene, sehr bequeme Methode ist nicht immer genau genug. Sie besteht darin, daß man im vertikalen Instrument beobachtet, ob die beiden Axenbilder (dieses setzt voraus, daß beide im Gesichtsfeld sind) gleichweit von dem Mittelstrich des Glasmikrometers abstehen. Die richtige Centrirung des Nullpunktes des Mikrometers läßt sich wohl leicht durch Drehen des Fernrohrs *n* controliren, wobei jener Punkt dieselbe Stelle auf dem Axenbild behalten muß, aber die Methode setzt voraus, daß die Krystallplatte genau senkrecht zur Axe des Fernrohrs liegt, was man nicht controliren kann.

Faden  
Ocul  
colle  
Ausse  
coinc  
welch  
kend  
Licht  
len,  
rall  
Ober  
sond  
pier  
die p  
platt  
wird  
Bild  
Bild  
stall  
habe  
gele  
jede  
beid  
Seit  
senk

app  
mit  
tun  
der  
ich  
geri  
den  
No  
che



Fadenkreuzes auf der Oberfläche der Krystallplatte. In das Ocularrohr *q* des Fernrohrs wird nach Wegnahme des Nicols *r* ein kleines Rohr, Fig. 6, eingeschoben, so daß dessen Ausschnitt mit einem der beiden, unter I., erwähnten Schlitzcoincidiert; jenes Rohr trägt eine kleine Spiegelglasplatte, welche man von oben mittelst eines in die Fassung einzustekenden Stahlstäbchens drehen kann. Läßt man nun das Licht einer seitlich aufgestellten Flamme in den Schlitz fallen, so daß es von dem unter  $45^\circ$  aufgestellten Spiegel parallel der Axe des Fernrohrs reflectirt wird, bis es an die Oberfläche der Krystallplatte gelangt, so wird es hier (besonders wenn man hinter die Platte mattes schwarzes Papier schiebt) in derselben Richtung zurückgeworfen, wenn die polirte oder mit Glas bedeckte Oberfläche der Krystallplatte, genau senkrecht zur Axe des Fernrohrs steht. Man wird also im anderen Falle das von der Platte reflectirte Bild der Glasmikrometerstriche *neben* dem direct gesehenen Bilde erblicken, und beide Bilder durch Drehung der Krystallplatte, mittelst des Armes *D*, zur Deckung zu bringen haben. Nachdem man bei dieser Stellung den Nonius abgelesen, hat man einzeln die Ablesungen der Einstellung jeder der beiden optischen Axen zu machen. Die letzteren beiden Ablesungen müssen gleichweit nach verschiedenen Seiten von der ersten entfernt seyn, wenn die Platte genau senkrecht zur optischen Mittellinie geschnitten ist.

#### 4. Goniometer.

Hr. Des Cloiseaux hat den Kreis seines Axenwinkelapparates zugleich, durch Zufügung eines festen Fernrohrs mit Spalt und eines mit dem Nonius drehbaren Beobachtungsfernrohrs, für ein kleines Goniometer zur *Bestimmung der Brechungsexponenten* benutzt. Diese Einrichtung habe ich ebenfalls adoptirt, aber das bewegliche Fernrohr so eingerichtet, das es ebenso auch fest mit dem Kreise verbunden werden kann, während der Prismenträger sich mit dem Nonius bewegt. Dadurch ist das Goniometer in ein solches zur *Messung der Winkel an Krystallen* verwandelt,

und dürfte die Genauigkeit der Theilung, welche eine Ablesung auf  $1'$ , mit einer Sicherheit von  $0,5$ , gestattet, fast für alle krystallographischen Zwecke ausreichend seyn. Bei dieser Art der Messung braucht nur das Fernrohr  $Q$  in der in Fig. 7 angegebenen Weise, mit dem Arm  $R$ , an dem Kreis befestigt zu werden, und man benutzt als Object eine entfernte Flamme oder einen glühenden dünnen Platindraht oder dergl. In den inneren cylindrischen Raum des Conus  $E$  ist nun ein langer Cylinder  $S'$  einzuschieben, welcher oben eine vollständige, im Wesentlichen nach dem Princip von Oertling construirte, Centrir- und Justirvorrichtung,  $S$ , trägt. Auf diese kann je nach der Gröfse des Krystalls ein kleineres oder grösseres Tischchen aufgesetzt werden. Um den Krystall centriren zu können, ist vor das Fernrohr  $Q$  eine Loupe vorzuschlagen. Diese Form des Instrumentes bietet ein auferordentlich bequemes und schnell zu handhabendes krystallographisches Goniometer dar, welches wegen der horizontalen Stellung des Krystallträgers selbst Krystalle, welche auf einer Stufe aufsitzen, zu messen gestattet. Das Glasmikrometer des Fernrohrs ist mit einer Reihe von äquidistanten Strichen versehen, um es zu dem oben bereits beschriebenen Verfahren mit dem Stauroskop benutzen zu können.

Will man das Goniometer zur Bestimmung von *Brechungs-Exponenten* benutzen, so wird, wie in Fig. 8 ersichtlich, das Fernrohr  $Q$  in seiner Hülse umgekehrt und mit dem Träger  $R'$  auf den Arm  $D$  aufgeschraubt, dagegen das Spaltfernrohr  $T$  mittelst des Armes  $T'$  und der gleichbezeichneten Schraube von unten fest mit dem Kreise  $K$  verbunden. Von dem Arm  $T'$  reicht ein runder Stift aufwärts durch die Oeffnung von  $E$ , und auf diese kann ein einfaches kleines Tischchen  $U$  für das Prisma aufgesteckt werden. Besitzt man aber das oben beschriebene krystallographische Goniometer, so ist es weit vorzuziehen, die Centrir- und Justirvorrichtung  $S$  und  $S'$  in den Conus  $E$  einzuschieben, da man dann das mit Wachs befestigte Prisma

nicht  
in E  
nebs  
des  
gesch  
schr  
der  
nisc  
fläch  
häng  
imm  
Cyl  
dass  
wel  
  
che  
fern  
des  
mal  
den  
über  
der  
Sitz

nicht mit freier Hand zu justiren braucht. Es ist für den in Rede stehenden Zweck nur noch nöthig, das Prisma nebst den Theilen  $S$  und  $S'$  von der gemeinsamen Drehung des Nonius und des Fernrohrs  $Q$  frei zu machen. Dies geschieht dadurch, daß man den Conus  $E$  vor dem Anschrauben des Fernrohrarmes  $T$  herausnimmt, darnach wieder einsetzt und in  $T$  einschraubt, wobei seine äußere konische Fläche nicht wieder zur Berührung mit der Innenfläche von  $B$  gelangt, er also von der Drehung von  $B$  unabhängig wird s. Fig. 9. Dabei bleibt das Prisma für sich selbst immer noch drehbar (und zwar dadurch, daß man den Cylinder  $S'$  von unten mit der Hand dreht), so daß man dasselbe bequem in diejenige Stellung bringen kann, in welcher es das Minimum der Ablenkung zeigt.

Um endlich auch den Brechungsexponenten doppelbrechender Medien bestimmen zu können, ist auf das Spaltfernrohr ein kleines Rohr  $V$  mit einem Nicol aufzuschieben, dessen Drehung erlaubt, den Hauptschnitt des Nicols einmal vertikal, einmal horizontal zu stellen, und also die beiden entstehenden Spectren getrennt zu betrachten (vergl. über die Messung der Brechungsexponenten doppelbrechender Krystalle die Arbeit des Hrn. v. Lang, Wien. Akad. Sitzungsber. Bd. XXXVII, S. 379).

III. *Ueber die Zusammensetzung der natürlichen Tantal- und Niobverbindungen, zunächst des Tantalits, Columbites und Pyrochlores; von C. Rammelsberg.*

(Aus d. Monatsber. d. Akad. 1871 Apr.)

Alle Mineralien, welche Tantal und Niob enthalten, sind, soweit unsere Kenntnisse reichen, auf wenige Punkte der Erde beschränkt, und haben sich auch an diesen Stellen niemals in größeren Massen gefunden. Sieht man von äußerst spärlichen zum Theil sogar noch problematischen Fundorten ab, so beschränken sie sich auf Scandinavien, Finland, die Gegend von Miask am Ural, Bodenmais im Böhmerwald, Limoges in Frankreich, die Staaten Massachusetts, Connecticut und New-Hampshire in Nordamerika und Grönland. Freilich ist das Vorkommen des Tantals und Niobs nicht auf solche Verbindungen beschränkt, in welchen diese Elemente als wesentliche Bestandtheile auftreten; der Zukunft mag es vorbehalten seyn, ihre Gegenwart auch in Mineralien nachzuweisen, in welchen sie in sehr geringer Menge vorkommen, und andere Elemente gleichsam vertreten, bis jetzt wissen wir jedoch nur, daß in manchem Wolfram und Zinnstein Spuren von Tantal oder Niob enthalten sind.

Die Geschichte der mineralogisch-chemischen Erforschung der Tantalmineralien beginnt mit den Entdeckungen Hatchett's und Ekeberg's im J. 1801, deren Jener in einem Mineral aus Massachusetts, dem späteren Columbit, das Oxyd eines neuen, von ihm jedoch nicht isolirten Metalls, des Columbiums fand, während Ekeberg sowohl in einem finländischen Mineral, dem Tantalit, als auch in einem bei Ytterby in Schweden vorkommenden, ein Tantaloxyd entdeckte, dessen Eigenthümlichkeit von Klaproth bestätigt wurde. Später bewies Wollaston, daß das Columbium-

oxyd  
welch  
D  
wurd  
seine  
neral  
ten.  
diese

D  
der 2  
Euxe  
mit c  
Sch  
Niem  
Feld

S  
Tant  
Sche  
ter l  
und  
dafs  
cher  
von  
von  
säur  
Col

gen  
dau  
ges  
des  
ode  
rali  
unt

1)  
2)

oxyd und das Tantaloxyd der nämliche Körper wären, für welchen der Name Tantalsäure allgemein üblich wurde.

Die chemischen Eigenschaften der Tantalverbindungen wurden sodann durch Berzelius erforscht, wiewohl sich seine Arbeiten auf die schwedischen und finländischen Mineralien und die aus ihnen erhaltene Tantalsäure beschränkten. Er war es auch, welcher die Methode der Zerlegung dieser Körper durch saures schwefelsaures Kali erfand.

Die Zahl der Tantalmineralien vermehrte sich im Laufe der Zeit durch den Pyrochlor, den Fergusonit, Aeschynit, Euxenit, Wöhlerit, Samarskit, Uranotantal und andere, mit deren Untersuchung Wöhler, Hartwall, Hermann, Scheerer, N. und A. Nordenskiöld sich beschäftigten. Niemand jedoch hat sich grössere Verdienste in diesem Felde erworben als Heinrich Rose.

Schon 1835 hatte Breithaupt<sup>1)</sup> die Isomorphie von Tantalit (Columbit) und Wolfram, von Fergusonit und Scheelit (und Scheelbleierz) nachgewiesen. Zehn Jahr später kam G. Rose<sup>2)</sup>, indem er die Formen des Wolframs und des Columbites näher verglich, gleichfalls zu dem Schluss, dass beide isomorph seyen. Dieser Umstand war es, welcher H. Rose veranlasste, die Tantalite und Columbite von neuem zu untersuchen. Dazu kam noch die zuerst von Wollaston gemachte Bemerkung, dass die Tantalsäure aus finländischem Tantalit und aus amerikanischem Columbit ein sehr abweichendes Volum-Gewicht besitzen.

So entstand jene denkwürdige Reihe von Untersuchungen, welche H. Rose seit 1840 mit unermüdlicher Ausdauer länger als zwanzig Jahre, bis zu seinem Tode, fortgesetzt hat, und deren bleibendes Resultat die Entdeckung des Niobs war. In ihrem Verlauf wurden von ihm selbst oder von seinen Schülern auch andere tantalhaltige Mineralien, wie Yttrotantalit, Fergusonit, Tyrit usw. von neuem untersucht.

1) Journ. f. p. Ch. 4, 268.

2) Pogg. Ann. 64, 171.

Die Geschichte der Chemie wird dieser großen Arbeit stets einen ehrenvollen Platz einräumen, wenn es auch ihrem Urheber nicht vergönnt war, sein Ziel zu erreichen; dem jüngeren Chemiker wird ihr Studium den Weg zeigen, welcher in einem von Schwierigkeiten umgebenen Gebiet betreten wurde, und wie es geschah, daß der Führer inmitten der angestrengtesten Arbeit den richtigen Pfad verließ und, ohne es zu ahnen, auf einen Irrweg gerieth.

Im Jahre 1844 erklärte H. Rose, die Säure des finländischen und schwedischen Tantalits bestehe wesentlich nur aus einer Substanz, derselben, welche Berzelius früher schon charakterisirt habe, und für welche der Name *Tantalsäure* beibehalten werden müsse. Der Tantalit (Columbit) aus Bayern und Nordamerika aber enthalte zwei Säuren, deren eine der Tantalsäure höchst ähnlich, ihr vielleicht identisch, die andere aber eine neue Säure, Niobsäure sey. Diese Resultate beruhten hauptsächlich auf dem Studium der flüchtigen Chloride, welche die metallischen Säuren der Tantalmineralien beim Erhitzen mit Kohle in Chlor liefern.

Auf diesem Wege bildeten sich aus der Säure des bayrischen Tantalits zwei verschiedene Chloride, ein gelbes schmelzbares, flüchtigeres und ein weißes unschmelzbares, minder flüchtiges. Wurde dieses letztere für sich durch Wasser zersetzt, die abgeschiedene Säure von neuem mit Kohle und Chlor behandelt, so entstanden zwar wiederum beide Chloride, aber nach mehrfacher Wiederholung glückte es, aus der Säure nur das weiße Chlorid zu erhalten. Diefes war Niobchlorid; mit Wasser gab es Niobsäure.

Im Jahre 1846 machte H. Rose bekannt, daß die neben der Niobsäure im bayrischen und amerikanischen Tantalit enthaltene Säure doch von der Tantalsäure verschieden sey. Er bezeichnete sie als Pelopsäure. Das gelbe schmelzbare Tantalchlorid aus der Säure der nordischen Tantalite habe jedoch so große Aehnlichkeit mit dem Pelopchlorid, daß erst eine lange und gründliche Prüfung ihn von der Verschiedenheit beider überzeugt habe. Ohne eine solche würde man sehr geneigt seyn, zu glauben, die Pelopsäure

sey  
Niob  
N  
von  
stigt  
men

Koh  
chlo  
aben  
Beid  
ist  
mith  
im  
not  
die  
Nio

Ta  
ebe  
nio  
als

lich  
sch  
El  
H.  
de  
ni  
au  
di  
zw  
U  
se  
au  
n  
se



sey nichts als ein Gemenge von Tantalsäure mit etwas Niobsäure.

Nach Verlauf von sieben Jahren hatte sich die Ansicht von der Selbstständigkeit beider Säuren noch mehr befestigt, zugleich aber auch ein höchst merkwürdiger Zusammenhang zwischen Pelop- und Niobsäure gefunden.

Bei gelindem Erhitzen von reiner Niobsäure mit viel Kohle in Chlor bildete sich an Stelle des weissen Niobchlorids das gelbe Pelopchlorid; die Säure aus demselben aber gab in gewöhnlicher Art wiederum beide Chloride. Beide Chloride enthalten also dasselbe Metall, das gelbe ist reicher an Chlor, die ihm entsprechende Pelopsäure mithin eine höhere Oxydationsstufe des Niobs. Allein erst im Jahre 1858 entschloß sich H. Rose zu der dadurch nothwendig gewordenen Aenderung der Namen, indem er die frühere Pelopsäure nun als Niobsäure, die bisherige Niobsäure als Unterniobsäure bezeichnete.

Die Formel der Tantalsäure, welche Berzelius als  $Ta^3 O^3$  genommen hatte, verwandelte H. Rose in  $Ta O^3$ , ebenso bezeichnete er die Niobsäure als  $Nb O^3$ , die Unterniobsäure aber, seinen analytischen Untersuchungen zufolge als  $Nb^2 O^3$ .

An und für sich war es leicht denkbar, daß der nämliche Weg je nach Umständen zur Bildung von zwei verschiedenen Chloriden führte, denn es liegen bei anderen Elementen hiefür Beweise genug vor. Allein es gelang H. Rose auf keine Art, beide Säuren des Niobs in einander zu verwandeln, alle Reductionsmittel vermochten dieß nicht bei der Niobsäure, und kein oxydirendes Agens wirkte auf die Unterniobsäure. H. Rose bekannte selbst, es sey dieß ein Fall ohne Beispiel in der Chemie. Auch hat er zwar die Bildung des gelben Niobchlorids aus dem weissen Unterniobchlorid, wie er glaubte, unzweifelhaft nachgewiesen, jedoch nicht direct, durch die Einwirkung von Chlor auf letzteres, was wohl zu beachten ist, sondern immer nur nach vorgängiger Verwandlung in die Säure, und ebensowenig scheint er die Wirkung reducirender Körper, z. B.

des Wasserstoffs, auf das gelbe Niobchlorid untersucht zu haben.

Das Ergebniss in Bezug auf die natürlichen Verbindungen war demnach: der finländische und schwedische Tantalit, sowie der Yttrotantalit enthalten Tantalsäure,  $TaO_3$ , der sogenannte Columbit (Bayern, Nordamerika, Grönland, Ural), der Samarskit und andere enthalten Unterniobsäure,  $Nb_2O_3$ , während man doch Niobsäure,  $NbO_3$ , in ihnen hätte erwarten sollen, was jedoch durch die analytischen Data nicht annehmbar erschien.

Marignac hat in einer Reihe wichtiger Arbeiten festgestellt, dass die Doppelfluorüre des Siliciums, Zirkoniums, Titans und Zinns und ein- oder zweiwerthiger Elemente, bei analoger Zusammensetzung, wasserfrei oder bei gleichem Wassergehalt, isomorph sind, woraus die Analogie der Säuren jener Körper als  $RO_3$  und insbesondere die Formel  $SiO_3$  für die Kieselsäure folgt.

Berzelius hatte längst bewiesen, dass molybdän- und wolframsaure Salze sich durch keinen noch so grossen Ueberschuss von Fluorwasserstoffsäure in Doppelfluorüre verwandeln lassen, sondern dass nur die Hälfte des Sauerstoffs durch Fluor ersetzt wird. Die entstehenden Körper hatte man als Verbindungen entsprechend zusammengesetzter Oxyalze und Doppelfluorüre betrachtet. Marignac bewies, dass die Fluoxywolframate isomorph sind den im Uebrigen analog zusammengesetzten sauerstofffreien Doppelfluorüren des Si, Zr, Ti und Sn.

Als Marignac die metallische Säure des bayrischen Columbits, H. Rose's Unterniobsäure, mit Fluorwasserstoffsäure und Fluorkalium behandelte, fand er, dass sich auch hier, wie beim Wolfram, Nioboxyfluorüre bilden, dass diese durch überschüssige Fluorwasserstoffsäure in reine Doppelfluorüre verwandelt, diese letzteren aber durch Wasser wieder in jene und in freie Säure zersetzt werden. Die Untersuchung dieser Salze zeigte dann, dass das Niobfluorid nothwendig 5 At. Fluor enthalten müsse.

Bei dieser Gelegenheit machte Marignac eine Beobach-

tung, welche H. Rose's Arbeiten eine ganz neue Deutung verlieh. Die Säure der sogenannten Columbite gab, mit Fluorwasserstoffsäure und Fluorkalium behandelt, zuerst das schon aus Berzelius's Untersuchungen bekannte sehr schwerlösliche Kalium-Tantalfluorid, und dann das zehnmal leichter lösliche Kalium-Nioboxyfluorid. Dieses letztere ist isomorph mit dem entsprechenden Wolframsalz, das Tantal Salz aber mit dem analogen sauerstofffreien Kalium-Niobfluorid.

Inzwischen bestimmten Deville und Troost das Gas-Volum. Gewicht des sogenannten Unterniobchlorids und fanden, daß es Sauerstoff enthält, ein Oxychlorid ist, welchem die auch von Marignac angenommene Zusammensetzung  $\text{NbOCl}^3$  zukommt, während das gelbe Niobchlorid seiner Dampfdichte zufolge  $\text{NbCl}^5$  seyn muß.

Wir dürfen nicht übersehen, daß diese neuen Resultate noch von anderer Seite Bestätigung fanden. Blomstrand hat, zum Theil schon früher als Marignac, die Behauptung ausgesprochen, in den Tantaliten und Columbiten gebe es nur zwei Säuren, die Niobsäure liefere ein gelbes Chlorid und ein weißes Oxychlorid, doch hielt er vorläufig an den Formeln  $\text{TaO}^2$  und  $\text{NbO}^2$  fest. Später stimmte er indessen der Annahme  $\text{Ta}^2\text{O}^5$  und  $\text{Nb}^2\text{O}^5$ , welche aus den Untersuchungen Devill's und Marignac's folgt, vollkommen bei.

Wir begreifen jetzt, welche Umstände Hr. Rose zu einer falschen Deutung der Erscheinungen veranlaßt haben. Er hatte zu Anfang ganz richtig erkannt, daß in den Columbiten zwei Säuren enthalten sind, wenngleich er die Identität seiner Pelopsäure mit der Tantalsäure läugnete. Aber er gerieth auf einen Abweg, als er aus seiner Niobsäure ausschließlichs ein gelbes Chlorid erhielt, und glaubte, dasselbe sey identisch mit demjenigen, welches aus der rohen Säure des Columbites erhalten wird. Jetzt wissen wir freilich, jenes aus dem festen weißen Oxychlorid hervorgegangene war reines Niobchlorid, das letztere aber war ein Gemenge von Tantal- und Niobchlorid. Dieser Irrthum

war sehr verzeihlich, denn beide Chloride gleichen einander ungemein, sie differiren im Schmelzpunkt und im Siedepunkt nur um wenige Grade. Erst das Studium der Fluorverbindungen vermochte die Gegenwart des Tantals neben Niob zu enthüllen.

Gewiss ist es eine seltsame Fügung, dass H. Rose, der Entdecker der flüchtigen Oxychloride (Acichloride) des Chroms, Molybdäns und Wolframs, während er bewies, dass die den Säuren entsprechenden vermeintlichen Superchloride der beiden letzteren sauerstoffhaltige Körper sind, das Oxychlorid des Niobs verkannte und für reines Chlorid erklärte. Aber die letzten Jahre haben eine gleiche Berichtigung eines alten Irrthums beim Vanadin zu Tage gefördert. Die schönen Arbeiten Roscoe's haben gelehrt, dass Berzelius für Vanadinchlorid hielt, was ein Oxychlorid ist, und dass die Vanadinsäure gleich der Tantal- und Niobsäure 5 At. Sauerstoff enthält, wodurch die von mir nachgewiesene Isomorphie ihres Bleisalzes mit dem Phosphat und Arseniat ihre Erklärung findet.

Die von Marignac, Blomstrand und Deville gefundenen Thatsachen lassen sich mit den Arbeiten H. Rose's zu einem Ganzen zusammenfassen, welches den dermaligen Stand unserer Kenntnisse von den Tantal- und Niobverbindungen wiedergibt, wenn man nämlich in den zahlreichen Abhandlungen H. Rose's eine kritische Sichtung des Materials vornimmt. Denn es ist klar, dass sein Unterniobchlorid und Alles, was er aus demselben erhielt, reine Niobverbindungen waren, während seine Angaben über Tantalverbindungen sich zuweilen auf reine, zuweilen auf niobhaltige Substanzen beziehen, und endlich alles, was er zuletzt als Niobchlorid, Niobsäure und niobsaure Salze beschrieben hat, keine Verwendung finden kann, weil es Gemenge waren. In diesem Sinne habe ich vor einiger Zeit die Thatsachen in gedrängter Form zusammengestellt <sup>1)</sup>.

Die vorliegende Arbeit hat es mit den natürlichen Tantal- und Niobverbindungen zu thun. Von ihrer wahren

1) Pogg. Ann. Bd. 136, S. 177, 352.

Natu  
oder  
die  
nac  
bische

N  
sion  
haltig  
gefu  
gabe  
mögl  
Meth  
chen  
Zirk  
den.  
gnüg  
als V  
diese  
zu v  
und  
I  
Colo  
ter  
Yttr  
grup

I  
nen  
Dazu  
den  
I  
mit  
schä  
und

1) -  
(1)

Natur geben die bisherigen Untersuchungen ein unsicheres oder unrichtiges Bild, weil es erst jetzt möglich ist, über die Natur ihrer Säuren zu entscheiden, und bloß Marignac und Blomstrand haben diese Frage bei einigen der bisher gehörigen Mineralien zu lösen gesucht.

Noch ein anderer Gesichtspunkt fordert zu einer Revision des Materials auf. In nicht wenigen tantal- und niobhaltigen Mineralien hat man Titan, Zirkonium und Thorium gefunden, und viele enthalten Yttrium. Es war die Aufgabe, die Gegenwart jener zu constatiren und ihre Menge möglichst genau zu bestimmen. Die bekannten analytischen Methoden sind zur Scheidung dieser Körper nicht ausreichend, es mußten namentlich einzelne Verhältnisse, welche Zirkonium und Thorium betreffen, näher untersucht werden. Vor Allem aber durfte sich der Analytiker nicht begnügen, gleich seinen Vorgängern zwei oder drei Oxyde als Yttererde zu bezeichnen, er hatte auch hier die Pflicht diese Körper genauer zu prüfen und ihr Verhalten mit dem zu vergleichen, was Marc Delafontaine, sowie Bahr und Bunsen in letzter Zeit gefunden haben.

Die vorliegende Abhandlung betrifft I. den Tantalit und Columbit und II. den Pyrochlor. Der Verfasser wird später die Resultate seiner Untersuchungen des Fergusonits, Yttrotantalits, Euxenits und anderer Glieder der Tantalgruppe mittheilen.

### I. Tantalit und Columbit.

Die älteren Analysen und die von ihm selbst oder seinen Schülern ausgeführten hat H. Rose veröffentlicht <sup>1)</sup>. Dazu kommen noch Versuche von Arppe und von A. Nordenskiöld an finländischen Tantaliten.

Da Blomstrand und Marignac sich vorzugsweise mit den niobreichen Abänderungen, den Columbiten, beschäftigt haben, so glaubte ich zunächst die finländischen und schwedischen Tantalite untersuchen zu müssen.

1) Pogg. Ann. Bk. 63, 317 (1844). 105, 85 (1858). 118, 339 406 (1863).

Zur Analyse der Tantalite ist dem, was H. Rose darüber gesagt hat, wenig hinzuzufügen. Die durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali und Auskochen mit Wasser erhaltenen Metallsäuren sind niemals rein; sie enthalten Eisen, Zinn und bisweilen Wolfram und Titan. Ich habe sie stets mit Schwefel und kohlensaurem Natron geschmolzen, und die Masse mit Wasser behandelt. Aus der stark verdünnten Flüssigkeit wurde durch verdünnte Schwefelsäure Zinnsulfid gefällt, welches durch Rösten in Zinnsäure verwandelt wurde, während sich aus dem Filtrat beim Eindampfen öfters noch ein wenig Schwefelwolfram abschied. Die Metallsäuren wurden dann mit verdünnter Schwefelsäure digerirt und das dadurch aufgelöste Eisen bestimmt, worauf sie von neuem mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen und durch Wasser abgeschieden wurden.

Die von den Metallsäuren geschiedene eisen- und manganhaltige Flüssigkeit giebt mit Schwefelwasserstoff stets einen geringen dunkelbraunen Niederschlag, in welchem sich Zinn mit Spuren von Kupfer und Blei nachweisen läßt.

Die Metallsäuren, früher stets als Tantsäure bezeichnet, wurden mit der zwei- bis dreifachen Menge sauren Fluorkaliums in gelinder Hitze zusammengeschmolzen. Die erkaltete Masse ward mit vielem Wasser digerirt, zuletzt gekocht, und dabei mit etwas Fluorwasserstoffsäure versetzt. Zuweilen löste sich alles klar auf, häufig blieb aber ein kleiner Rückstand, welcher mit saurem Kalisulfat geschmolzen werden mußte, um die Menge der unaufgelösten Metallsäuren zu erfahren. Bei so tantalreichen Verbindungen, wie die eigentlichen Tantalite, scheidet sich ein großer Theil des Kalium-Tantalfluorids  $K^2TaF_7$  schon während des Erkaltes in feinen nadelförmigen Krystallen ab, denn dieses Salz erfordert 150 bis 200 Th. Wasser zur Auflösung. Man filtrirt es ab und verdampft die Flüssigkeit bis auf zwei Drittel ihres Volums, und erhält so den Rest des Salzes, nachdem das Ganze 24 Stunden kalt gestanden hat. Selten habe ich bei wiederholtem Eindampfen des Restes noch ein wenig von dem Salz gewonnen.



Aus dem Gewicht des getrockneten Salzes hätte sich die Menge des Tantals oder der Tantsäure berechnen lassen. Doch habe ich dies selten gethan, vielmehr vorgezogen, es mit Schwefelsäure zu zerlegen und die Säure direct zu bestimmen. Denn eine kleine Menge Eisen liefs sich auch hier noch abscheiden.

Setzt man das Abdampfen der sauren fluorhaltigen Mutterlauge weiter fort, so erscheinen nach dem Abkühlen statt der Nadeln des Tantsalzes feine glänzende Blättchen, welche dem Kalium-Nioboxyfluorid angehören.

Es wird später von den Niobverbindungen aus den nordischen Tantaliten speciell die Rede seyn, wenn eine hinreichende Menge zu ihrer Prüfung vorhanden ist. Vorläufig liegt kein Grund vor, an ihrer Identität mit den aus Columbiten dargestellten zu zweifeln. In Bezug auf diese will ich bloß bemerken, daß das Nioboxyfluorid aus der Niobsäure des Columbites von Bodenmais 44,78 Proc. Niobsäure gegeben hat. Marignac erhielt im Mittel 44,36 Proc., und die Formel  $K^2NbOF_5 + aq$  verlangt 44,52 Proc.

Die niobhaltige Flüssigkeit wurde zuletzt mit Schwefelsäure abgedampft und der Rückstand geglüht. Wasser schied dann die Niobsäure ab. Wie dieselbe auf Titansäure geprüft wurde, wird weiterhin gezeigt werden.

Bei den Berechnungen ist angenommen:

Ta = 182 Ta<sup>2</sup>O<sup>5</sup> = 18,02 Proc. Sauerstoff

Nb = 94 Nb<sup>2</sup>O<sup>5</sup> = 28,85 " "

Sn = 119

Fe = 56

Mn = 55.

1. Tantalit von Härkäsaari, Kirchspiel Tammela, Finland.

Verwachsen mit rothem Orthoklas, Quarz und weißem oder röthlichem Glimmer. Das Pulver ist braunschwarz. V. G. = 7,384 (7,325).

4,92 gaben 3,756 Tantsäure, 0,371 Niobsäure, 0,034 Zinnsäure, 0,76 Eisenoxyd, 0,074 Manganoxydoxydul, oder

Poggendorff's Annal. Bd. CXLIV.

5

Tantalsäure	76,34
Niobsäure	7,54
Zinnsäure	0,70
Eisenoxydul	13,90
Manganoxydul	1,42
	<hr/> 99,90.

2. Tantalit von Rosendal (Björkroda), Kirchspiel Kimito, Finland.

Etwas rother Orthoklas hängt den Stücken an<sup>1)</sup>. Pulver braunschwarz. V. G. = 7,277.

4,867 verloren beim Glühen nur 0,004 und gaben 3,43 Tantalsäure, 0,639 Niobsäure, 0,04 Zinnsäure, 0,773 Eisenoxyd und 0,063 Manganoxydoxydul, oder

Tantalsäure	70,53
Niobsäure	13,14
Zinnsäure	0,82
Eisenoxydul	14,30
Manganoxydul	1,20
	<hr/> 99,99.

3. Tantalit von Skogböle, Kirchspiel Kimito.

Bruchstücke ohne sichtbare fremde Einmischung. Pulver schwärzlich. V. G. = 7,272.

Die Analyse, schon vor längerer Zeit ausgeführt, beschränkte sich auf die Ermittlung der Metallsäuren, und gab:

Tantalsäure	69,97
Niobsäure	} 12,26
Titansäure	
Zinnsäure	2,94
Eisenoxydul	} (14,83)
Manganoxydul	
	<hr/> 100.

Die Menge der Titansäure beträgt höchstens 1 Proc.

1) Der Tantalit dieses Fundorts ist erst später aufgefunden worden. A. Nordenskiöld hat ihn analysirt (Pogg. Ann. 107, 374), sowie später auch Blomstrand. Beide haben jedoch die Säuren nicht geschieden,

## 4. Tantalit von Skogböle, Kimito.

Schwarze Bruchstücke, mit denen etwas hochrother Orthoklas und weißer Glimmer verwachsen sind. Pulver braunschwarz, V. G. = 7,232.

Das Material war mir von A. Nordenskiöld als »Ixolit« mitgetheilt worden.

3,830 verloren beim Glühen 0,009 und gaben 2,435 Tantalsäure, 0,737 Niobsäure, 0,065 Zinnsäure, 0,391 Eisenoxyd und 0,246 Manganoxidoxydul, oder

Tantalsäure	63,58
Niobsäure	19,24
Zinnsäure	1,70
Eisenoxydul	9,19
Manganoxydul	5,97
Glühverlust	0,23
	<hr/> 99,91

## 5. Tantalit von Broddbo bei Fahlun, Schweden.

Schwarze Bruchstücke von mattem Aussehen, ohne beibrechende Mineralien. Pulver braunschwarz. Volum-Gewicht = 6,311.

4,0 gaben 0,03 Glühverlust, 1,9855 Tantalsäure, 1,171 Niobsäure, 0,1 Zinnsäure mit Spuren von Wolframsäure, 0,612 Eisenoxyd und 0,124 Manganoxidoxydul. Die Menge der Tantalsäure wurde außerdem durch zwei besondere Bestimmungen controlirt.

Tantalsäure	49,64	48,56	49,11
Niobsäure	29,27		
Zinnsäure und Spur Wolframsäure	}	2,49	
Eisenoxydul			13,77
Manganoxydul			2,88
Glühverlust			0,75
			<hr/> 98,80.

## 6. Tantalit, angeblich von Broddbo.

Ein von dem verstorbenen Mineralienhändler Böhmer erhaltenes derbes Bruchstück, dessen Fundort möglicherweise ein anderer ist. Dem vorigen ähnlich. Vol.-Gew. = 6,082.

2,728 gaben: 1,15 Tantalsäure, 1,097 Niobsäure, 0,005 Zinnsäure, 0,485 Eisenoxyd, 0,0315 Manganoxydroxydul, worin ein wenig Kalk enthalten war.

Tantalsäure	42,15
Niobsäure	40,21
Zinnsäure	0,18
Eisenoxydul	16,00
Manganoxydul	} 1,07
Kalk	
	<hr/> 99,61.

Außer diesen meinen Analysen von Tantaliten existirt nur noch eine einzige von Marignac von einem schwedischen, doch also wohl von Broddbo, dessen V. G. = 7,03 ist. Es wurden jedoch nur die Säuren untersucht.

Tantalsäure	65,60
Niobsäure <sup>1)</sup>	10,88
Zinnsäure	6,10
Eisen- } oxydul (17,42)	
Mangan- }	
	<hr/> 100.

Hermann, welcher behauptete, daß der Columbit von Bodenmais keine Tantalsäure enthalte, hat doch das unbestreitbare Verdienst, in dem Tantalit von Kimito bereits im J. 1857 die Gegenwart der Niobsäure nachgewiesen zu haben <sup>2)</sup>. Er stellte die Natronsalze der Metallsäuren dar,

1) Titanhaltig.

2) J. f. pr. Chem. 70. 193.

und erhielt in Folge der verschiedenen Löslichkeit einen Theil, dessen Säure ein V. G. von 5,5 hatte, welche vor dem Löthrohr in Phosphorsalz und ebenso mit Chlorwasserstoffsäure und Zink braune Färbungen gab, mithin Niobsäure war. Die Analyse zweier Tantalite von Kimito hatte ihm gegeben:

	1.	2.
Tantalsäure	73,07	68,30
Niobsäure	11,02	9,33
Zinnsäure	0,70	6,94
Titansäure	.....	0,61
Eisenoxydul	12,40	9,49
Manganoxydul	1,32	5,00
Kalk	.....	0,33
	98,51	100.

No. 2 hat ein V. G. = 7,12. Er nannte die Tantal-säure tantalige Säure, die Niobsäure aber ilmenige Ilmen-säure <sup>1)</sup>).

Ich wende mich nun zur Berechnung meiner Tantalit-analysen und gebe hier die relativen Mengen der Elemente und ihr Atomverhältniß an:

1) A. s. O. 103, 416.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Ta	62,58	57,82	57,36	52,12	40,69	34,55
Nb	5,29	9,22	8,60	13,50	20,53	28,21
Sn	0,55	0,65	2,31	1,34	1,96	0,14
Fe	10,81	11,12	11,53	7,15	10,71	12,44
Mn	1,10	0,93		4,62	2,23	0,83

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Ta	34,4	31,8	31,5	28,6	22,4	19
Nb	5,6	9,8	9,2	14,4	21,9	30
Sn	0,5	0,5	2	1,1	1,7	0,1
Fe	19	20	...	12,8	19	22,2
Mn	2	1,7		8,4	4	1,5

## Atome.

D  
Tant  
D  
nifs  
1 : 5  
betre  
H. R  
Saue  
(stat  
besta  
und  
(etw  
mufs  
verh  
sich  
nifs  
seero  
K  
schie  
anne  
aber  
unbe  
der  
zwe  
enth  
das  
als  
gün  
dere  
and  
mar  
hatt  
tali



Das Atomverhältniß des Eisens (und Mangans) und des Tantals (und Niobs) ist mithin im Ganzen = 1:2.

Dafs die älteren Analysen der Tantalite dieses Verhältnifs (oder was dasselbe ist, das Sauerstoffverhältnifs von 1:5) um so mehr erkennen lassen, je tantalreicher die betreffende Abänderung ist, läfst sich leicht einsehen. H. Rose's Tantalsäure bestand aus 81,14 Tantal und 18,86 Sauerstoff, das Atomgew. des Tantals würde mithin = 172 (statt 182) gewesen seyn, d. h. H. Rose's Tantalsäure bestand aus

92,86 Proc. Tantalsäure

und

7,14 „ Niobsäure

(etwa  $9 \text{ Ta}^2 \text{ O}^6 + \text{Nb}^2 \text{ O}^6$ ), und dieser Gehalt an Niobsäure mußte auf die wahre Zusammensetzung der Tantalite einen verhältnißmäfsig geringen Einfluß ausüben. Deshalb stellte sich auch in den früheren Analysen ein Sauerstoffverhältnifs heraus, welches sich dem richtigen von 1:5 oft außerordentlich näherte.

Indessen hatte sich H. Rose für die Formel  $\text{Ta O}^3$  entschieden, und so konnte das Verhältnifs 1:5 für ihn nicht annehmbar seyn. Jene Formel der Tantalsäure stützte sich aber vornämlich auf das Vorkommen der Zinnsäure, eines unbezweifelten Bioxyds, im Tantalit, und es war in Folge der älteren dualistischen Anschauung nothwendig, dafs in zwei isomorphen Salzen analog zusammengesetzte Säuren enthalten seyn mußten, im Tantalit



Freilich hätte es schon damals einleuchten müssen, dafs das Auftreten der Wolframsäure, welche in keinem Fall als  $\text{WO}^2$  betrachtet werden kann, ebenso der Formel  $\text{Ta O}^3$  günstig gewesen wäre; allein man legte ja den Columbiten, deren Isomorphie mit dem Wolfram erwiesen war, eine andere Zusammensetzung unter als den Tantaliten, weil man von ihren Metallsäuren eine unrichtige Vorstellung hatte, und weil man auf die gleiche Krystallform von Tantalit und Columbit nicht achtete.

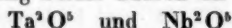
H. Rose selbst hatte schon die heute geltende Zusammensetzung der Tantalsäure  $Ta^3O^5$  (auch die entsprechende der Vanadinsäure) ins Auge gefasst und hierzu hatten ihn wohl die Tantalitanalysen sowie ein Vergleich mit der Antimonsäure geführt. Auch war ihm nicht entgangen, daß die Zusammensetzung der alkalischen Tantalate sehr für 5 At. Sauerstoff in der Säure spricht, allein er hielt diese Salze für Gemenge, und erklärte, in dem frischen und unzersetzten Tantalit sey bloß tantalsaures und zinnsaures Eisen,  $FeO + 2TaO^2$  und  $FeO + 2SnO^2$  enthalten, ein Säureüberschuß rühre aber von einer anfangenden Zersetzung des Minerals durch kohlensaure Wasser her. Offenbar ist dies eine unrichtige Ansicht, ja, H. Rose hatte sie gleichsam selbst schon widerlegt, indem er bewies, daß neben dem Eisenoxydul nur eine höchst geringe Menge Eisenoxyd im Tantalit vorkommt.

Auch A. Nordenskiöld <sup>1)</sup> sprach sich gegen die Annahme einer Verwitterung aus und machte auf die Constanz der Säuremenge in allen Tantalitanalysen aufmerksam. Er schien sich für die dem Sauerstoffverhältniß 1 : 5 entsprechende Formel



zu entscheiden.

Nachdem es Marignac gelungen war, in allen Columbiten Tantalsäure, in einem Tantalit Niobsäure nachzuweisen, und nachdem durch seine und Deville's Versuche die Zusammensetzung beider Säuren als



festgestellt war, wurde auch die Zusammensetzung der Tantalite nicht länger zweifelhaft. Alle Tantalite sind isomorphe Mischungen von tantalsaurem und niobsaurem Eisenoxydul (Manganoxydul),



und meine oben mitgetheilten Versuche gestatten nun das Verhältniß beider in einigen Fällen zu erkennen. Aus der Berechnung folgt nämlich:

1) Pogg. Ann. 122, 604.

1. Härkäsaari (Tammela) =  $6\text{FeTa}^2\text{O}^6 + \text{FeNb}^2\text{O}^6$ .
2. Rosendal (Kimito) } =  $3\text{FeTa}^2\text{O}^6 + \text{FeNb}^2\text{O}^6$ .
3. Skogböle (Kimito) }
4. Skogböle (Kimito)  
(als Ixiolit bezeichnet) =  $2\text{FeTa}^2\text{O}^6 + \text{FeNb}^2\text{O}^6$ .
5. Broddbo =  $\text{FeTa}^2\text{O}^6 + \text{FeNb}^2\text{O}^6$ .
6. Broddbo (?) =  $2\text{FeTa}^2\text{O}^6 + 3\text{FeNb}^2\text{O}^6$ .

Und der von Marignac untersuchte aus

Schweden =  $4\text{FeTa}^2\text{O}^6 + \text{FeNb}^2\text{O}^6$ .

Ganz unzweifelhaft aber gelten diese Verhältnisse nur für das untersuchte Material, denn schon die Verschiedenheiten im Volum-Gewicht beweisen, daß abweichende Mischungen an einem Fundort vorkommen.

Der Zinngehalt der Tantalite ist mitunter sehr beträchtlich. Weber fand in einem Kimito-T. über 9 Proc. Zinnsäure, Berzelius giebt im Broddbo-T. 8 Proc., ja in einem Finbo-T. 16<sup>a</sup> Proc. Zinnsäure an. Ich bin nicht so glücklich gewesen, bei meinen Untersuchungen solche zinnreiche Abänderungen zu treffen.

Die Zinnsäure ist im Tantalit nicht frei, sondern in Form von zinnsaurem Eisen (Mangan) enthalten. Denn je zinnreicher ein Tantalit, umsomehr entfernt sich das Atomverhältniß Fe:Ta(Nb) von dem einfachen 1:2. Sieht man von dem wahrscheinlich geringen Niobgehalt ab, welcher in der Tantalsäure steckt, so giebt z. B. der von Weber analysirte Kimito-Tantalit:

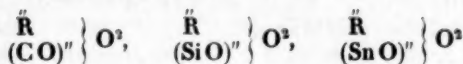
		Atome	
Tantal	62,07	34	
Zinn	7,61	6,4	
Eisen	7,80	14	} 20
Mangan	3,36	6	

also

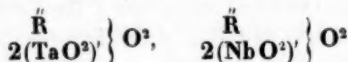
$$\text{R} : \text{Ta} = 1 : 1,7.$$

Unter den neueren Analysen ist diejenige Marignac's mit 6,1 Proc. Zinnsäure hier anzuführen. Die Atome von Fe:Ta, Nb sind = 1:1,57.

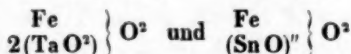
Es kann die Frage seyn, welcher Art das Stannat sey, welches mit dem Tantalat und Niobat isomorph ist. Die einfachste Annahme ist  $\text{FeSnO}^3$ , denn die gewöhnlichsten Salze der vierwerthigen Elemente Kohlenstoff und Silicium sind  $\text{RCO}^3$  und  $\text{RSiO}^3$ . Wer nun die Ansicht theilt, dafs die Constitution aller dieser Salze durch



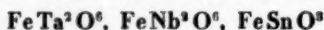
sich ausdrückt, wer ferner die hier in Betracht kommenden Tantalate und Niobate als



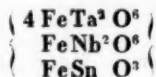
auffafst, wird die Möglichkeit der Isomorphie von



zugeben müssen, wo 2 At. des einwerthigen Radicals  $\text{TaO}^2$  aequivalent einem At. des zweiwerthigen  $\text{SnO}$  sind. Wenn nun die Tantalite aus den Moleculen



bestehen, so wird das Atomverhältnifs  $\text{Fe}(\text{Mn}) : \text{Ta}, \text{Nb}, \text{Sn}$  nicht genau  $= 1 : 2$  seyn können, allein dies tritt bei geringem Zinngehalt, der Unvollkommenheit der Analysen halber, schwerlich hervor. In der von Marignac publicirten, in welcher  $\text{Sn} : \text{Ta}, \text{Nb} = 1 : 9$  bis 10 At., ist das Atomverhältnifs  $\text{Fe} : \text{Ta}, \text{Nb}, \text{Sn} = 1 : 1,73$ , so dafs der untersuchte Tantalit annähernd aus



besteht.

Vergleicht man die V. G. der untersuchten Tantalite, so sieht man, dafs sie mit dem Tantalgehalt in Beziehung stehen. Denn

		V. G.
1.	Härkäsaari Ta <sup>6</sup> Nb	7,384
2.	Rosendal } Ta <sup>3</sup> Nb	7,277
3.	Skogböle } Ta <sup>3</sup> Nb	7,272
4.	Skogböle Ta <sup>2</sup> Nb	7,232
5.	Broddbo Ta Nb	6,311
6.	Broddbo (?) Ta <sup>2</sup> Nb <sup>3</sup>	6,082.

Dem höheren Gehalt an der schwereren Tantalssäure entspricht auch ein höheres V. G. des Minerals. Nun steigt das letztere, den Angaben zufolge, bei einigen Abänderungen des Tantalits bis auf 8,0; es läßt sich erwarten, daß solche schwere Abänderungen noch reicher an Tantalssäure seyn werden. Die schwerste unter den analysirten ist ein T. von Kimito, 7,854 wiegend, in welchem A. Nordenskiöld<sup>1)</sup> fand:

Metallsäure	84,44
Zinnsäure	1,26
Eisenoxydul	13,41
Manganoxydul	0,96
Kalk	0,15
Kupferoxyd	0,14
	<hr/> 100,36.

Die Metallsäure selbst hatte ein V. G. = 7,8, kann also nur wenig Niobsäure enthalten haben.

Der Ebengenannte hat zu einer Zeit, als man im T. die Gegenwart der Niobsäure noch nicht kannte, die Unterschiede im V. G., welche besonders bei dem Kimito-T. auffällig sind, von dem Zinn und Mangangehalt abgeleitet, weil er bei zinn- und manganreicheren niederes V. G. (7,0 bis 7,1) beobachtet hatte.

Von den niobreicheren Tantaliten, welche man später gewöhnlich *Columbit* genannt hat, sind durch Blomstrand und Marignac mehrere mit Rücksicht auf die Menge der beiden Metallsäuren untersucht worden. Wir wissen, daß H. Rose die Gegenwart der letzteren entdeckte, daß er

1) Pogg. Ann. Bd 101 S. 625.

sie anfangs ganz richtig erkannte und dann die Tantalsäure für eine besondere Säure (Pelopsäure) hielt und endlich in den Irrthum verfiel, es sey nur eine Säure, seine Unter- niobsäure (d. h. die jetzige Niobsäure) darin enthalten.

Wir haben schon oben daran erinnert, daß Hermann zuerst die Niobsäure im Tantalit erkannt habe. Wir müssen jetzt darauf aufmerksam machen, daß demselben Chemiker das Verdienst gebührt, in dem Columbit von Bodenmais schon 1856 die Tantalsäure nachgewiesen zu haben <sup>1)</sup>. Durch Behandlung der Säuren mit Natronlauge gab er an, sie in 31,17 Proc. Tantalsäure und 68,83 Proc. Niobsäure zerlegt zu haben. Die als Tantalsäure bezeichnete Substanz hatte ein V. G. = 7,14, gab v. d. L. ungefärbte Gläser, und ein gelbes Chlorid, welches mit Zink und Chlorwasserstoffsäure weder blau noch braun wurde. In dem C. von Middletown fand er jedoch keine Tantalsäure. Oesten hat zwar Hermann's Angaben zu widerlegen gesucht <sup>2)</sup>, indessen trägt nur die angewandte allerdings unzuverlässige Methode die Schuld.

Wir begnügen uns, hier die ermittelten Tantalsäuremengen und die V. G. der betreffenden Columbite zusammenzustellen:

A. Bodenmais.

	V. G.
1. 35,4 Proc. $Ta^2O_5$	6,06 Marignac.
2. 30,58 "	6,26 Blomstrand.
3. 27,1 "	5,92 M.
4. 22,8 "	5,74 B.
5. 13,4 "	5,74 M.

B. Haddam, Conn.

6. 31,5 "	6,13 M.
7. 30,4 "	6,05 M.
8. 28,55 "	6,15 B.

C. Akworth, N. Hampsh.

9. 15,8 "	5,65 M.
-----------	---------

1) J. f. pr. Chem. 68, 65.

2) Pogg. Ann. 99. 617.



D. Limoges (*La Vilette*).

10. 13,8 " 5,70 M.

## E. Grönland.

11. 3,3 " 5,36 M.

12. 0 " 5,395 B.

Von den Abänderungen 2, 4 und 8 liegen vollständige Analysen vor.

Wie bei den Tantaliten steigt die Dichte mit dem Tantalgehalt.

Es ist kaum nöthig zu sagen, daß Columbit und Tantalit Mischungen derselben Grundverbindungen sind,



Die bis jetzt untersuchten Columbite ergeben folgende Mischungsverhältnisse:

Bodenmais (1)	TaNb <sup>2</sup>
Bodenm. (2) (3)	} TaNb <sup>3</sup>
Haddam (6) (7) (8)	
Bodenm. (4)	TaNb <sup>4</sup>
Akworth (9)	TaNb <sup>7</sup>
Bodenm. (5)	} TaNb <sup>8</sup>
Limoges (10)	
Grönland (11)	TaNb <sup>9*</sup>

während der von Blomstrand untersuchte grönländische C. das reine Niobat  $\text{FeNb}^2\text{O}^6$  seyn soll.

Die accessorischen Mol.  $\text{RSnO}^3$ ,  $\text{RTiO}^3$ ,  $\text{RZrO}^3$  (nach Blomstrand <sup>1)</sup>) und  $\text{RWO}^4$  sind immer nur sehr geringfügig.

Die jetzt so wohlerkannte Zusammensetzung der Columbite erklärt den Umstand, weshalb Rose <sup>2)</sup> den grönländischen seiner Annahme am besten entsprechend fand und daher für den frischesten hielt. Da das Eisentantalat = 86,0 Tantalsäure, das Niobat = 78,8 Niobsäure enthält, so liefert ein tantalarmer Columbit weniger Säure. Und

1) Nach Jenzsch und Chandler auch im Tantalit von Limoges vorkommend.

2) Pogg. Ann. 118, 339. 406.

diese hielt H. Rose für eine einzige, 19,7 Proc. Sauerstoff enthaltende, d. h. dreimal so viel als die Oxydule des Eisens und Mangans.

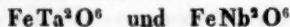
Will man, wie es bisher meist geschah, die Bezeichnung Tantalit für die tantalreicheren, Columbit (besser vielleicht Niobit) für die niobreicheren Mischungen bestehen lassen, so mag man zu jenem alle  $Ta^a Nb$  und  $Ta Nb$ , zu diesem dagegen alle  $Ta Nb^a$  zählen.

Es ist begreiflich, daß das sehr verschiedene Verhältniß des Tantalats und des Niobats in ihren isomorphen Mischungen gewisse Unterschiede auch in der Ausbildung der Krystalle erzeugt. Bekanntlich sind die niobreichsten Columbite die am besten krystallisirten, und wir kennen an ihnen, Dank den Untersuchungen von Dana, Des Cloizeaux und Schrauf eine große Zahl von Formen. Dem schönen zweigliedrigen System des Minerals liegt das Axenverhältniß  $a : b : c = 0,8181 : 1 : 0,8214^1)$

zum Grunde.

Unter den finländischen Tantaliten kommen selten Krystalle mit glatten und glänzenden Flächen vor, allein es geht aus den Untersuchungen von N. und A. Nordenskiöld deutlich hervor, daß einige ihrer Formen mit denen des Columbits übereinstimmen, andere ihnen eigenthümlich sind<sup>2)</sup>.

Tantalit und Columbit sind isomorph mit Wolfram<sup>3)</sup>. In jenem finden sich überdies kleinere und größere Mengen Wolframsäure, in diesem ist die Gegenwart der Tantalssäure nachgewiesen. Also ist



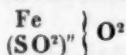
isomorph mit  $FeWO^4$ .

1) Nach den Messungen Schraufs, wobei das Oktaëder O ( $b \frac{1}{2}$  D. C.) als Grundform beibehalten ist.

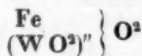
2) Vgl. Pogg. Ann. Bd. 50, S. 656, 101, 625.

3) Auch dann, wenn der W. nach Des Cloizeaux zwei- und eingliedrig ist, da  $a : c = 0,83 : 0,8678$ , und beide Axen nur um  $0^\circ 38'$  schiefgeneigt sind.

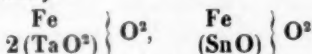
Auch hier liegt eine Analogie in der Constitution der Salze vor, denn wenn das Sulfat als



gedacht wird, so ist das Wolframiat als



zu denken, welches dem Tantalat (Niobat) und Stannat (Titanat, Zirkoniat)



in Folge der Aequivalenz der Säureradiale analog erscheint. Nur ist immer wieder hervorzuheben, daß diese Analogie nicht die Ursache der Isomorphie, sondern bloß eine dieselbe vielfach begleitende Erscheinung ist.

Es bleibt noch übrig, der neueren Arbeiten Hermann's<sup>1)</sup> über die Columbite zu gedenken, bei welchen Marignac's Erfahrungen über die Fluorverbindungen der Tantalmetalle benutzt wurden. Es hat das Kaliumnioboxyfluorid mit denselben Resultaten wie Jener analysirt, nennt aber die Säure des ersten Anschusses niobige Säure, die des letzten ilmehige Säure, und führt an, erstere gebe mit Chlorwasserstoffsäure und Zinn eine blaue, letztere eine braune Flüssigkeit. Auch die Tantalsäure heißt bei ihm tantalige Säure.

Er fand im Columbit von

		V. G.
Bodenmais	28,12 Proc. Ta <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	6,29
Haddam	10,77       "	5,80
Grönland	0,56       "	5,40.

Es muß Gegenstand einer besonderen Untersuchung seyn, den Grund jener verschiedenen Färbung auszumitteln.

#### T a p i o l i t.

A. Nordenskiöld<sup>2)</sup> beobachtete, daß ein für Tantalit gehaltenes rein schwarzes, stark glänzendes Mineral aus dem

1) Journal f. pract. Chemie 103, 127 (1868).

2) Pogg. Ann. 122, 604.

Granit von Sukkula im Kirchspiel Tammela in Finland in viergliedrigen Formen krystallisirt, und nannte es Tapiolit.

1 ist das Mittel zweier Analysen von Arppe, 2 ist eine Analyse von A. Nordenskiöld:

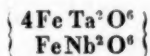
	1.	2.
Metallsäure	83,19	83,06
Zinnsäure	0,82	1,07 (Spur W.)
Eisenoxydul	15,77	15,78
	<u>99,78</u>	<u>99,91</u>
V. G. =	7,35 — 7,37.	

Die Säure wurde für Tantsäure gehalten.

Einige Stücke des Minerals, frei von Beimengungen, doch ohne Krystallflächen, welche A. Nordenskiöld mir mittheilte, dienten zur Analyse. Das V. G. fand ich = 7,496 und die procentische Zusammensetzung:

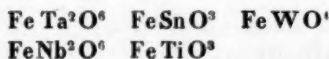
		Sauerstoff	
Tantsäure	73,91	13,23	} 16,77
Niobsäure	11,22	3,35	
Zinnsäure	0,48	0,10	
Eisenoxydul	14,47	3,21	} 3,39
Manganoxydul	0,81	0,18	
	<u>100,89.</u>		

Der untersuchte Tapiolit hat also die Zusammensetzung eines Tantalits



Nach A. Nordenskiöld krystallisirt das Mineral in Quadratoktaëdern mit End- und Seitenkantenwinkeln von  $123^\circ 6'$  und  $84^\circ 56'$ , welche fast genau die des Rutils sind.

Tapiolit wäre also isomorph mit Rutil, Zirkon, Zinnstein, Rutheniumbioxyd, wahrscheinlich auch mit Zirkonsäure und Thorsäure, also mit einer Reihe von Bioxyden vierwerthiger Elemente. Diefs ist gewifs eine interessante Erscheinung, denn es würde der Tapiolit zunächst die Dimorphie der Moleküle



beweis  
einem

also z.

All  
Salze i  
Form a  
fram m

Tant  
Tant  
Wol  
Wol

Von d  
drige F  
als Bro

ist.

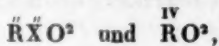
Auc  
mögen  
densk  
merksa  
0,8146

Fer  
Uebere  
viellei  
den vie

1) We  
3a: 2

Poggen

beweisen, sodann auch die Isomorphie dieser Salze mit einem zweiwerthigen Radikal X und der angeführten Bioxyde



also z. B.



Allein eine ähnliche Betrachtung läßt sich auch für jene Salze in ihrer zweigliedrigen (und zwei- und eingliedrigen) Form anstellen. Tantalit ist isomorph mit Tantalsäure, Wolfram mit Wolframsäure. Es ist nämlich für

$$a : b : c$$

Tantalit (Columbit) 0,818 : 1 : 0,6214

Tantalsäure 0,8287 : 1 : 0,8239

Wolfram 0,830 : 1 : 0,8678 ( $a : c = 89^\circ 22'$ )

Wolframsäure 0,8357 : 1 : 0,8675 <sup>1)</sup>.

Von der Titansäure und Zinnsäure sind gleichfalls zweigliedrige Formen bekannt, und es scheint fast, als gehöre jene als Brookit hierher, dessen Axenverhältniß

$$0,8418 : 1 : 0,9444$$

ist.

Auch andere Salze von der allgemeinen Formel  $\overset{IV}{R}\overset{IV}{X}O^2$  mögen zu dieser isomorphen Gruppe gehören. A. Nordenskiöld machte schon auf die Schwerspathgruppe aufmerksam, in welcher der Schwerspath mit dem Verhältniß 0,8146 : 1 :  $\frac{3}{4} \times 0,8751$  steht.

Ferner ist bei diesen zweigliedrigen Formen die nahe Uebereinstimmung der Axen  $a$  und  $c$  bemerkenswerth, was vielleicht auf geometrische Beziehungen zwischen ihnen und den viergliedrigen hindeutet.

(Schluß im nächsten Heft.)

1) Wenn das Prisma von  $100^\circ 16'$  als  $a : b : \infty c$ , das von  $110^\circ 32'$  als  $3a : 2c : \infty b$  angesehen wird.

#### IV. Ueber die innere Beschaffenheit der Gase; von Gustav Hansemann in Eupen.

Ein Gas, für welches das Mariotte'sche Gesetz streng gültig seyn soll, muß in Bezug auf seinen Molecularzustand folgenden Bedingungen genügen<sup>1)</sup>:

„Der Raum, welchen die Molecüle des Gases wirklich ausfüllen, muß gegen den ganzen Raum, welchen das Gas einnimmt, verschwindend klein seyn.

Die Zeit eines Stosses, d. h. die Zeit, welche ein Molecül, indem es gegen ein anderes Molecül oder gegen eine feste Wand stößt, bedarf, um seine Bewegung in der Weise zu ändern, wie es durch den Stoss geschieht, muß gegen die Zeit, welche zwischen zwei Stößen vergeht, verschwindend klein seyn.

Der Einfluß der Molecularkräfte muß verschwindend klein seyn.

Wir können uns diese Bedingungen vollkommen erfüllt denken, wenn wir voraussetzen:

1) die Molecüle des Gases wären unendlich kleine Punkte, jeder mit der Masse  $m$  behaftet;

2) bei dem Zusammenstoßen dieser Massenpunkte mit der festen Wand, von welcher wir uns das Gas eingeschlossen denken, fände nur eine Verwandlung ihrer senkrecht zu der Fläche der Wand gerichteten Geschwindigkeitscomponenten in die gleich großen, aber entgegengesetzten Geschwindigkeitscomponenten statt, und diese Veränderungen erfolgten ohne Zeitaufwand;

3) die Bewegungen der Punkte gingen ganz unabhängig von einander und ohne gegenseitige Störung vor sich.

Wird ein solches ideelles Gas angenommen, so darf auf Grund der für dasselbe vorausgesetzten Molecularbeschaffenheit der Satz aufgestellt werden, *dafs die ganze in*

1) Nach Clausius, Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie, zweite Abtheilung S. 235.

diesen  
Kraft  
stehe.

In  
ander  
Vorst  
Theile  
benen  
Beweg  
jedes  
kelges  
mit e  
müfste  
beweg  
lich k  
Kraft

W  
ausges  
dige  
mithin

gesetz  
Kilogr  
dige  
sentir  
inner  
U, be

N  
gemäß

gesetz  
Gases  
ausüb

*diesem Gase enthaltene lebendige Kraft nur in lebendiger Kraft der fortschreitenden Bewegungen der Molecüle bestehe.*

In der That würde es schwierig seyn; sich von einer anderen lebendigen Kraft als der genannten überhaupt eine Vorstellung zu machen. Eine vibrirende Bewegung der Theile eines Molecüles ist undenkbar, denn unter den gegebenen Voraussetzungen würde dies eine Bewegung ohne Bewegungsraum seyn. Wohl könnte man sich denken, daß jedes Molecül eine rotirende Bewegung mit endlicher Winkelgeschwindigkeit besäße; da aber diese Geschwindigkeit mit einem unendlich kleinen Factor multiplicirt werden müßte, um das Maas der lebendigen Kraft der Rotationsbewegung zu erhalten, so würde doch stets nur eine unendlich kleine und deshalb außer Betracht fallende lebendige Kraft daraus resultiren.

Wie gesagt, ist die Masse jedes Molecüls des hier vorausgesetzten ideellen Gases gleich  $m$ . Die gesammte lebendige Kraft, welche ein Kilogramm desselben enthält, kann mithin:

$$L = \frac{nm u^2}{2}$$

gesetzt werden, wenn  $n$  die Anzahl der Molecüle eines Kilogramms des Gases, und  $\frac{m u^2}{2}$  die durchschnittliche lebendige Kraft eines Molecüles bedeutet. Der Werth  $L$  repräsentirt aber unter den gegebenen Umständen auch die ganze innere Arbeit des Gases, und es ist daher, wenn diese mit  $U_i$  bezeichnet wird:

$$\frac{nm u^2}{2} = U_i. \quad (1)$$

Nun kann ebenfalls, der mechanischen Wärmetheorie gemäß,

$$U_i = \frac{1}{z_i - 1} p v \quad (2)$$

gesetzt werden, wenn  $v$  das Volumen eines Kilogramms des Gases,  $p$  den Druck, den dasselbe auf einen Quadratmeter ausübt, und  $z_i$  das Verhältniß zwischen der specifischen



Wärme bei constantem Drucke und der specifischen Wärme bei constantem Volumen bedeutet, und aus den Gleichungen (1) und (2) läßt sich alsdann der für das ideelle Gas geltende Werth  $\alpha$ , theoretisch entwickeln, sobald  $\frac{nm u^2}{2}$  in einer Function von  $v$  und  $p$ , unabhängig von dem Verhältnisse der specifischen Wärmen, bekannt ist. Was nun die Function anbetrifft, um welche es sich hier handelt, so ist dieselbe von Clausius und von Krönig aus den Voraussetzungen der dynamischen Theorie der Gase entwickelt worden. Beide gelangten aber zu einem sehr verschiedenen Resultate. Der Erstere hat die lebendige Kraft

$$\frac{nm u^2}{2} = \frac{3}{2} p v$$

gefunden, und durch den Vergleich dieser Function mit dem Werthe von

$$U = \frac{1}{\alpha - 1} p v,$$

wie er sich mit Hülfe der durch den Versuch ermittelten Gröfse für  $\alpha$  ergibt, weiter gefolgert <sup>1)</sup>, daß in jedem wirklichen Gase noch ein großer Theil lebendiger Kraft enthalten seyn müsse, welcher nicht durch  $p$  und  $v$  angezeigt würde, und der daher anderen Bewegungen als den fortschreitenden der Molecüle zuzuschreiben wäre.

Nach Krönig soll dagegen:

$$\frac{nm u^2}{2} = 3 p v$$

seyn, und diese Gleichung <sup>2)</sup> gestattet in keiner Weise die soeben erwähnten Folgerungen zu ziehen.

1) Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie, zweite Abtheilung S. 256 u. f.

2) In Krönig's »Grundzüge einer Theorie der Gase.« Pogg. Ann. Bd. 99,

S. 315 heist die Gleichung:  $p = \frac{nm c^2}{6 x y}$ , und hierin bedeutet  $x y z$

das Volumen des Gases und  $c$  die Geschwindigkeit seiner Molecüle. Im Uebrigen haben die Buchstaben die gleiche Bedeutung wie oben. Die

Gleichung geht daher in  $p = \frac{nm u^2}{6 v}$  über, wenn statt  $c$ ,  $u$  und statt

Ich will nun vor Allem versuchen, zu entscheiden, welche der beiden Gleichungen die richtige ist.

Krönig gelangte zu dem angeführten Resultate, indem er annahm, die Molecüle des Gases bewegten sich nur nach drei senkrecht zu einander stehenden Richtungen hin und her. Da diese Regelmäßigkeit der Bewegungen in der Wirklichkeit nicht vorhanden seyn kann, so wäre es allerdings nothwendig gewesen, zu beweisen, daß eine von den wirklichen Verhältnissen so sehr abweichende Voraussetzung keinen Einfluß auf das zu erzielende Resultat haben könne. Daß dieser Beweis fehlt, ist jedenfalls eine Lücke in der Entwicklung, welche zu der Gleichung  $\frac{nm u^2}{2} = 3pv$  führte.

Bei Clausius findet sich keine solche Lücke; er entwickelt die Gleichung:  $\frac{nm u^2}{2} = \frac{3}{2}pv$  unmittelbar aus der Voraussetzung, die Molecüle des Gases bewegten sich nach

$xyz$ ,  $v$  gesetzt wird. Hieraus folgt  $\frac{nm u^2}{2} = 3pv$ . Aus der von Clausius aufgestellten Gleichung sind seit dem ersten Erscheinen der betreffenden Abhandlung in Poggendorff's Annalen, sehr weitgehende Consequenzen gezogen worden, welche aus dem von Krönig erhaltenen Resultate nicht hätten gefolgert werden dürfen. Es ist daher von nicht geringer Wichtigkeit, zu entscheiden, auf welcher Seite das Recht liegt. So viel ich weiß, ist dieß noch nicht versucht, sondern überall die Gleichung  $\frac{nm u^2}{2} = \frac{3}{2}pv$  als richtig angenommen worden. Selbst

das Bestehen einer Verschiedenheit in den Endresultaten, zu welchen die beiden Forscher gelangten, scheint nicht allgemein bekannt zu seyn; wenigstens finde ich, während ich diese Abhandlung schreibe, in zwei soeben erschienenen Schriften: »Die Moleculargesetze« von Dr. W. C. Wittwer, S. 83 und Ch. Briot, Lehrbuch der mechanischen Wärmetheorie« Deutsch von Dr. H. Veber, S. 175, die Bemerkung, Clausius und Krönig wären zu dem nämlichen Resultate gelangt. Maxwell zerlegt (*Phil. Mag. Vol. 35, p. 195*) den Druck eines Gases, wie die Bewegung einer Masse, nur nach drei rechtwinklig zu einander stehenden Richtungen und gelangt dadurch ebenfalls zu der Gleichung von Clausius. Offenbar wirkt aber der Druck in jeder der drei Richtungen nach beiden Seiten hin, also nach sechs Richtungen. Wird dieß berücksichtigt, so verwandelt sich das Resultat von Maxwell in dasjenige, welches Krönig erhalten hat.

allen möglichen Richtungen. Diese Verschiedenheit in den Voraussetzungen ist aber nicht die Ursache des verschiedenen Endresultates; sie liegt vielmehr darin, daß Clausius das Maafs des Druckes, welcher durch jeden einzelnen Stofs eines Molecüls gegen die Wand auf diese ausgeübt wird, gleich  $2mu \cos \vartheta$  setzt, unter  $m$  die Masse und unter  $u \cos \vartheta$  die senkrecht zur Wandfläche gerichtete Geschwindigkeitscomponente verstanden, während Krönig hierfür nur den halb so großen Werth angenommen hatte. In des Letzteren »Grundzüge einer Theorie der Gase« heisst es: »Dieser Druck« (gegen eine der angenommenen Wände) »wird hervorgebracht durch die Stöße der Gasatome gegen die Wand. Stiesse gegen die Wand nur ein Atom, so würde der Druck gleich  $mca$  seyn, unter  $a$  die Anzahl der Stöße während der Zeiteinheit verstanden«. Die Druckwirkung jedes einzelnen Stosses wäre also hiernach gleich  $mc$ , und  $c$  hat die gleiche Bedeutung; wie  $u \cos \vartheta$  bei Clausius. Hätte Krönig an Stelle von  $mc$ , analog der Annahme von Clausius,  $2mc$  gesetzt, so würde seine Entwicklung, wie bei diesem, zu der Gleichung:

$$\frac{3}{2}pv = \frac{nm u^2}{2}$$

geführt haben; und umgekehrt würde der letztere die Gleichung:

$$3pv = \frac{nm u^2}{2}$$

erhalten haben, wenn er an Stelle von  $2mu \cos \vartheta$  nur die Hälfte dieses Werthes zu Grunde gelegt hätte. Die Entscheidung darüber, welche der beiden Gleichungen die richtige sey, hängt hiernach davon ab, wie das Maafs des Druckes, der bei jedem einzelnen Stosse eines Molecüls gegen die Wand auf diese ausgeübt wird, gemessen werden muß. Krönig hat seine Ansicht, daß diess durch den Werth  $mc$  geschehen müsse, nicht näher begründet; Clausius dagegen motivirt seine Anschauung, wonach  $2mu \cos \vartheta$  dafür zu setzen sey, in folgender Weise<sup>1)</sup>: »Um die Stärke eines Stosses

1) Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie, II, Abth., S. 250.

zu be  
Comp  
die an  
Stofs  
der S  
welch  
wird  
Die V  
daß  
Sinne  
Sinne  
ist,  
zu co  
Bewe  
die  
F  
char  
der  
mu  
und  
einer  
u co  
die  
deme  
zu o

halt  
A (  
1)  
v  
v  
v  
2)  
f

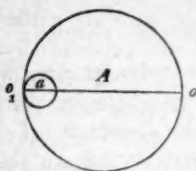
zu bestimmen, muß die ganze Geschwindigkeit in zwei Componenten zerlegt werden, die eine parallel der Wand, die andere senkrecht darauf. Die erstere wird durch den Stoß nicht geändert, und kommt also bei der Bestimmung der Stärke des Stoßes nicht in Betracht, die letztere aber, welche ihrer Größe nach durch  $u \cos \vartheta$  dargestellt wird, wird durch den Stoß in die entgegengesetzte verwandelt. Die Wirkung der Wand auf das Molecül besteht also darin, daß sie ihm in der Richtung der Normale in dem einen Sinne die Geschwindigkeit  $u \cos \vartheta$  entzieht, und im andern Sinne dieselbe Geschwindigkeit mittheilt, oder was dasselbe ist, daß sie ihm im letzteren Sinne die Geschwindigkeit  $2u \cos \vartheta$  mittheilt. Daraus ergibt sich als Größe der Bewegung, welche dem Molecüle mitgetheilt wird, wenn wir die Masse des Molecüls mit  $m$  bezeichnen:  $2mu \cos \vartheta$ .

Hier tritt nun der Unterschied in der Anschauungsweise charakteristisch hervor. Nach Krönig müßte die Größe der Bewegung, welche dem Molecüle mitgetheilt wird,  $mu \cos \vartheta$  seyn, nach Clausius beträgt sie das Doppelte, und zwar deshalb, weil nach seiner Ansicht der Vorgang, einem Molecüle in dem einen Sinne die Geschwindigkeit  $u \cos \vartheta$  zu entziehen und ihm dagegen in dem anderen Sinne die gleiche Geschwindigkeit mitzutheilen, identisch ist mit dem Vorgange, einem Molecül nur die Geschwindigkeit  $2u \cos \vartheta$  in dem letzteren Sinne mitzutheilen <sup>1)</sup>.

Wir wollen an einem sehr einfachen Beispiele die Stichhaltigkeit dieser allgemein herrschenden Ansicht prüfen. A (Figur 1) sey eine absolut elastische <sup>2)</sup> Hohlkugel und

- 1) Die obige Ansicht entspricht der allgemein herrschenden Anschauungsweise über die Wirkungen des Zusammenstoßes. Daß diese nicht in allen Punkten richtig seyn kann, habe ich in einer Schrift: »Die Atome und ihre Bewegungen« ausführlich zu beweisen gesucht und ich beschränke mich daher hier auf den speciellen Fall, welcher oben vorliegt.
- 2) Einfacher wäre es zu sagen »absolut starre.« Die Gründe, weshalb für absolut starre Massen die gleichen Stoßgesetze gelten müssen, wie für absolut elastische, habe ich in der oben genannten Schrift erörtert. Wenn ich trotzdem hier den letzteren Ausdruck gebrauche, so geschieht es lediglich, weil ich jede Veranlassung zu Mißverständnissen vermeiden möchte.

Fig. 1.



ihre Masse gleich  $M$ ; sodann  $a$  eine in dem Hohlraume befindliche absolut elastische Kugel mit der Masse  $m$ . Diese Kugel bewege sich mit der Geschwindigkeit  $C$  auf dem Durchmesser  $oo_1$  hin und her, und das ganze Massensystem, also der gemeinschaftliche Schwerpunkt von  $M + m$  befinde sich in Ruhe. Diese Voraussetzungen sind erfüllt, wenn angenommen wird, dass in dem Augenblicke, wo  $m$  mit der Geschwindigkeit  $C$  gegen den Punkt  $o_1$  der Hohlkugel stößt, diese letztere eine diametral entgegengesetzte Geschwindigkeit, mithin, wenn  $C$  positiv angenommen wird, eine negative Geschwindigkeit  $c$  besitzt, deren Gröfse in einem solchen Verhältnisse zu  $C$  steht, dass:

$$mC - Mc = 0$$

ist. Denn alsdann werden, dem Stofsgesetze für absolut elastische Körper zu Folge, durch den Zusammenstofs bei  $o_1$ ,  $m$  die Geschwindigkeit  $-C$  und  $M$  die Geschwindigkeit  $+c$  erhalten; es wird mithin bei  $o$  ein Zusammenstofs erfolgen, bei welchem  $m$  wieder die Geschwindigkeit  $+C$  und  $M$  die Geschwindigkeit  $-c$  erhält, dadurch aufs Neue der erste, dann wieder der zweite Zusammenstofs erfolgen, u. s. f., wobei der gemeinschaftliche Schwerpunkt des ganzen Systems fortwährend in Ruhe bleibt, weil fortwährend die algebraische Summe der beiden Bewegungsgröfsen, aus welchen dasselbe besteht, gleich Null ist. Dieser Vorgang findet dadurch statt, dass bei jedem Zusammenstofs der Hohlkugel  $M$  mit der Kugel  $m$ , die erstere der letzteren jedesmal in dem einen Sinne die Geschwindigkeit  $C$  entzieht und in dem entgegengesetzten Sinne die Geschwindigkeit  $C$  mittheilt. Nun müfste, nach der herrschenden Ansicht, ganz derselbe Vorgang erfolgen, wenn die Hohlkugel  $M$  der Kugel  $m$  in dem letzteren Sinne die Geschwindigkeit  $2C$  mittheilte.

Betrachten wir unter diesem Gesichtspunkte den Zusammenstofs bei  $o_1$ .  $M$  besitzt vor diesem Zusammenstofs

die C  
die C  
und  
Bew  
Null.  
+ C  
schw  
digke  
Gesc  
halte  
durch  
- C  
da v  
beträ  
Hohl  
das  
das  
und  
A  
solut  
men  
Bew  
auf  
gung  
brai  
dem  
gleich  
den  
Schw  
stof  
Sch  
die  
weg  
legu

die Geschwindigkeit  $-c$ , also die lebendige Kraft  $\frac{Mc^2}{2}$ ,  $m$  die Geschwindigkeit  $+C$ , also die lebendige Kraft  $\frac{mC^2}{2}$ ; und es ist  $mC - Mc = 0$ , mithin, wie vorausgesetzt, die Bewegung des Schwerpunktes von  $M + m$  ebenfalls gleich Null. Damit nun in der Masse  $m$  aus der Geschwindigkeit  $+C$  durch Mittheilung der Geschwindigkeit  $-2C$  die Geschwindigkeit  $-C$  entstehe, darf  $m$  von seiner Geschwindigkeit Nichts abgeben, denn geschähe dies, so würde die Geschwindigkeit  $+C$  nicht mehr ganz in der Masse  $m$  enthalten seyn, und es kann doch offenbar aus der Gröfse  $+C$  durch Hinzufügen der Gröfse  $-2C$  nur dann die Gröfse  $-C$  resultiren, wenn die ganze Gröfse  $+C$  auch wirklich da vorhanden ist, wo das Hinzufügen stattfindet. Bei dem betrachteten Zusammenstofse würde also die Kugel  $m$  der Hohlkugel  $M$  keinerlei Bewegung mittheilen, während wohl das Umgekehrte geschieht. Dies ist ein Verstofs gegen das mechanische Princip von der Gleichheit der Wirkung und Gegenwirkung.

Aus dem soeben Gesagten erhellt ferner, dafs das absolute Maafs der Bewegungsgröfse  $mC$  durch den Zusammenstofse bei  $\alpha_1$  unverändert bleiben müfste, während die Bewegungsgröfse der Hohlkugel abnimmt, weil  $M$  Bewegung auf  $m$  überträgt, also etwas abgiebt, ohne dagegen Bewegung als Ersatz zurück zu erhalten. Mithin wäre die algebraische Summe der beiden Bewegungsgröfsen, welche vor dem Stofse gleich Null war, nach dem Stofse nicht mehr gleich Null, das Massensystem  $m + M$  hätte daher durch den Zusammenstofse seiner Theile  $m$  und  $M$  seinem eigenen Schwerpunkte eine Bewegung ertheilt. Dies ist ein Verstofs gegen das mechanische Princip von der Erhaltung des Schwerpunktes.

Vor dem Zusammenstofse, den wir hier betrachten, war die Summe der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegungen von  $M$  und  $m$  gleich  $\frac{Mc^2}{2} + \frac{mC^2}{2}$ . Mit Zugrundelegung der von Clausius vertretenen Ansicht würde nun,



dem Vorhergehenden gemäß, diese Summe *nach* dem Stosse gleich  $\frac{Mx^2}{2} + \frac{mC^2}{2}$  und hierin  $x < c$  seyn müssen. Da aber der *innere* Zustand, mithin auch die Arbeit innerhalb jeder einzelnen der beiden Massen  $M$  und  $m$  nach dem Stosse ganz so ist, wie vorher, weil diese Massen absolut elastisch vorausgesetzt wurden, und da *ausserhalb* des Massensystems  $M + m$  in Folge des Zusammenstosses weder eine Arbeitszunahme noch eine Arbeitsabnahme entsteht, so würde bei dem Vorgange des Zusammenstosses lebendige Kraft *ohne irgend welchen Ersatz* aus dem Weltall verschwinden. Dies ist ein Verstoß gegen das mechanische Princip von der Erhaltung der Kraft.

Wir sehen somit, daß die Ansicht, wonach es dasselbe seyn soll, ob zwischen der Wand, — welche in dem gegebenen einfachen Beispiele durch die Masse  $M$  der Hohlkugel dargestellt wird — und dem Molecüle — welches ich durch die Kugel  $m$  ersetze — bei dem Zusammenstosse ein gegenseitiger Austausch gleich großer, aber der Richtung nach entgegengesetzter Bewegungsgrößen stattfindet, oder ob die Wand dem Molecüle die doppelte Bewegungsgröße in einem seiner Bewegung vor dem Stosse entgegengesetzten Sinne mittheile — wir sehen, daß diese Ansicht nicht richtig seyn kann, weil die letztere Art der Bewegungsänderung gegen die drei wichtigsten Principien der Mechanik verstößt, wogegen dies bei der Annahme des gegenseitigen Austausches der beiden gleichgroßen Bewegungsgrößen in keiner Weise der Fall ist.

Die Größe der Bewegung, welche dem Molecüle mitgetheilt wird, muß hiernach in der Entwicklung von Clausius, derjenigen von Krönig entsprechend, gleich  $mu \cos \vartheta$  gesetzt werden, und alsdann ergibt sich, bei dem Einen wie bei dem Anderen, übereinstimmend die Gleichung:

$$\frac{nm u^2}{2} = 3pv,$$

welche mithin wohl als die richtige betrachtet werden darf.



Für das hier angenommene ideelle Gas wird also zu Folge Gleichung (1):

$$U_i = 3pv \quad (3)$$

und daher aus Gleichung (2):

$$z_i = 1,333 \dots \quad (4)$$

Vergleichen wir dieses Resultat zunächst mit den Ergebnissen, welche die Erfahrung für die sogenannten permanenten Gase gefunden hat. Für diese wird allgemein:

$$z = 1,41$$

angenommen, und man erhält daher durch Einsetzen *dieses* Werthes in die Gleichung (2):

$$U = 2,44pv. \quad (5)$$

Nun könnte man sagen, es sey:

$$U = U_i + Jpv, \quad (6)$$

wenn  $U_i$ , wie bei dem ideellen Gase, die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegungen der Molecüle und  $Jpv$  die übrige in demselben etwa enthaltene innere Arbeit bedeutet. Clausius, welcher

$$U_i = \frac{2}{3}pv$$

erhielt, konnte hieraus schliessen, dafs aufser der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegungen der Molecüle noch eine andere Arbeit in dem Gase enthalten seyn müsse, weil mit Hülfe *dieser* Gleichung aus (5) und (6):

$$Jpv = U - U_i = 0,94pv \quad (7)$$

folgt. Die Gleichung:

$$U_i = 3pv$$

gestattet aber diesen Schlufs in keiner Weise, weil damit:

$$Jpv = -0,56pv$$

wird, also — wenn man überhaupt *ohne Weiteres* einen Schlufs ziehen wollte — gefolgert werden müfste, dafs in dem wirklichen Gase *weniger* Arbeit enthalten sey, als die, welche durch die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegungen seiner Molecüle gegeben ist. Es würde dies aber sehr voreilig gefolgert seyn, indem damit die widersinnige Behauptung aufgestellt wäre, dafs in dem Gase *weniger* Arbeit enthalten sey, als darin enthalten ist. Wir müssen also vorsichtig seyn, um so mehr, als sich auch an-

dere Folgerungen aus dem gefundenen Resultate ziehen lassen.

So könnte man z. B. schliessen, dafs der durch die Erfahrung ermittelte Werth für  $\alpha$  nicht richtig sey; dafs also bei den Beobachtungen, aus welchen derselbe hervorging, Fehler begangen wurden oder Umstände aufser Acht geblieben sind, welche das Resultat wesentlich beeinflussen. Ein solches Mißtrauen, jenem Erfahrungswerthe gegenüber, ist indess nicht gerechtfertigt, weil derselbe auf ganz *verschiedenartigen* Wegen übereinstimmend gefunden und durch andere Erfahrungswerthe, mit Hülfe theoretischer Betrachtungen, vollkommen bestätigt worden ist. Wird nun, wie es hiernach wohl geschehen darf, an dem aufgestellten Erfahrungswerthe von  $\alpha$  für die permanenten Gase festgehalten, so läfst sich, *mit Recht*, zunächst nur die folgende allgemeine Betrachtung auf Grund des Ergebnisses für das ideelle Gas anstellen.

Nimmt man ein permanentes Gas, wie es wirklich ist, so ergiebt sich:

$$U = \frac{1}{\alpha - 1} p v;$$

abstrahirt man dagegen von der Wirklichkeit, indem man die Beschaffenheit des Gases genau so annimmt, wie es für das im Anfange vorausgesetzte ideelle Gas geschehen ist, so folgt:

$$U_i = 3 p v.$$

Mithin bezeichnet die Differenz:

$$U - U_i = \left( \frac{1}{\alpha - 1} - 3 \right) p v \quad (8)$$

weiter Nichts, als den Gesamteinfluss aller Unterschiede, welche zwischen dem wirklichen Zustande und dem ideellen bestehen, ausgedrückt in einer Function von  $p$  und  $v$ .

Ich will nun versuchen aus dieser allgemeinen Folgerung einige weitere Schlüsse zu ziehen, welche — wie ich glaube — geeignet seyn werden, über die innere Beschaffenheit der Gase Licht zu verbreiten.

Zerlegen wir zunächst den durch  $\left( \frac{1}{\alpha - 1} - 3 \right) p v$  ausge-

drückt  
 $X p v$ ,

ist. J  
durch  
gensat  
wegun  
Beweg  
der G  
Umstä  
der G  
dann  
ausget  
Gegen  
Und  
bleibe  
Zu

und w  
 $J p v$ ,  
 $J p$   
weil  $U$   
irgend  
hält, v  
diese  
sind.  
derselb

1) Od  
liche  
Kräfte  
diese  
dere  
2) Abl  
einer  
auf  
Gase

drückten Gesamteinfluss in drei Theile  $Jpv$ ,  $Dpv$  und  $Xpv$ , so dass

$$J + D + X = \frac{1}{x-1} - 3 \quad (9)$$

ist.  $Jpv$  soll nun den Theileinfluss bedeuten, welcher dadurch ausgeübt wird, dass in dem wirklichen Gase, im Gegensatze zu dem ideellen, die Molecüle eine rotirende Bewegung mit endlich grosser lebendiger Kraft, und innere Bewegung besitzen können; ich sage „können“, weil ja aus der Gleich. (8) keineswegs hervorgeht, dass dies unter allen Umständen der Fall seyn muss, wie Clausius aus seiner, der Gleichung (7) analogen Function geschlossen hat. Sodann soll  $Dpv$  den Theileinfluss bedeuten, welcher dadurch ausgeübt wird, dass die Molecüle des wirklichen Gases, im Gegensatze zu dem ideellen, eine Ausdehnung besitzen<sup>1)</sup>. Und endlich soll  $Xpv$  den einstweilen noch unbestimmt bleibenden Theileinfluss bezeichnen.

Zu Folge (8) und (9) ist:

$$U = U_i + Jpv + Dpv + Xpv \quad (10)$$

und wir wollen jetzt die hierin vorkommenden Grössen  $Jpv$ ,  $Dpv$  und  $Xpv$  im Einzelnen betrachten.

$Jpv$  kann nur Null oder eine positive Grösse seyn, weil  $U_i$  weder die rotirende Bewegung der Molecüle, noch irgend eine innerhalb derselben stattfindende Bewegung enthält, wogegen  $U$  die *gesammte* innere Arbeit, also auch diese Bewegungen umfasst, wenn sie überhaupt vorhanden sind. Was nun den Werth von  $Jpv$  anbetrifft, so steht derselbe, wie dies auch Clausius nachgewiesen hat<sup>2)</sup>,

- 1) Oder — was im Grunde auf dasselbe hinausläuft und nur dem menschlichen Verständnisse ungleich ferner liegt, — dass die Molecüle aus *Kräftepunkten* bestehen, und dass die abstossenden Kräfte, welche in diesen ausdehnungslosen Wohnungen hausen, nur eine Annäherung anderer Molecüle bis auf gewisse Distanz gestatten.
- 2) Abhandlungen. II. Abtheilung S. 232 u. f. Clausius stellt S. 258 einen bestimmten Werth für das, was oben mit  $Jpv$  bezeichnet wurde, auf und zwar übereinstimmend den gleichen Werth für alle permanenten Gase. Dies kann aber nicht richtig seyn; erstens wegen der der Berech-

jedenfalls, bei einem bestimmten Zustande eines Gases, in einem bestimmten Verhältnisse zu der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegungen der Molecüle, weil durch das Zusammenstoßen der Molecüle untereinander zwischen den Bewegungen ihrer Bestandtheile und ihren fortschreitenden Bewegungen ein bestimmter Gleichgewichtszustand hergestellt wird. Ob aber jenes Verhältniß, wie es nach Clausius der Fall seyn soll, bei einfachen, d. h. die Zusammensetzung der Molecüle nicht betreffenden Zustandsveränderungen des Gases constant bleibt, scheint mir daraus noch nicht mit zwingender Nothwendigkeit hervorzugehen. Ich ziehe deshalb vor, einstweilen  $J$  noch als eine ganz unbestimmte Function zu betrachten, von welcher nur das Eine mit Gewißheit gesagt werden darf, daß sie nämlich nicht negativ seyn kann.

Der Werth  $Dpv$  läßt sich leicht bestimmter gestalten, wenn die Annahme zu Grunde gelegt wird, daß die Molecüle kugelförmig seien. Ein mit Hülfe dieser Annahme erzielltes Resultat ist vielleicht nicht absolut richtig; die Abweichung wird aber keinesfalls wesentlich seyn, weil der Einfluß der Ausdehnung der Molecüle auf den Werth (10) von  $U$  in der Verkürzung der Wege, welche die Molecüle zu durchlaufen haben, seinen Grund hat, und weil die durchschnittliche GröÙe der Weglängen bei Gasen nicht von der Entfernung bestimmter Theile eines Molecüls von bestimmten Theilen eines anderen abhängt, sondern nur von dem Verhältnisse des Raumes, den die Materie des Gases ausfüllt, zu dem freien Bewegungsraume.

Mit Hülfe der erwähnten Annahme wird nun die Function  $\frac{nmv^2}{2} = f(v, p)$  gefunden wie folgt.

A (Fig. 2) sey eine Hohlkugel mit dem inneren Radius  $r$ , und in dieser Hohlkugel bewege sich ein einziges

nung zu Grunde gelegten Gleichung  $\frac{nmv^2}{2} = \frac{2}{3}pv$ , und zweitens wegen der Nichtbeachtung aller anderen Unterschiede zwischen dem ideellen und wirklichen Zustande eines Gases.

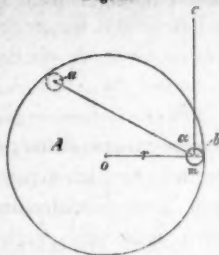
gungs  
das M  
Lage  
Lage  
schen

Nun

wenn  
Weg  
dies  
Hohl  
folgt

Wäh  
und  
gung  
rend  
Druc  
Druc

Fig. 2.



Molecül, dessen Masse mit  $m$ , dessen Durchmesser mit  $D$  und dessen Geschwindigkeit mit  $u$  bezeichnet werden möge; dabei soll, analog der Voraussetzung, welche Clausius bei der Entwicklung der obigen Function für das ideelle Gas gemacht hat, das Molecül, bei jedem Stosse gegen die innere Wand, mit unveränderter centraler, d. h. gegen den Mittelpunkt  $o$  gerichteter Bewegungscomponente zurückgestossen werden. Angenommen, das Molecül bewege sich jetzt, nachdem dasselbe in der Lage  $a$  gegen die Wand stiefs, nach  $b$  hin, um in dieser Lage aufs Neue dagegen zu stossen. Die Zeit, welche zwischen den beiden Stössen vergeht, ist:

$$t = \frac{\overline{ab}}{u}.$$

Nun ist:

$$\overline{ab} = 2 \left( r - \frac{D}{2} \right) \sin \alpha,$$

wenn  $\alpha$  den Winkel bedeutet, welchen die Richtung des Weges  $\overline{ab}$  mit der in der Ebene von  $\overline{ab}$  und dem Radius  $r$ , in der Entfernung  $r - \frac{D}{2}$  vom Mittelpunkte der Hohlkugel, auf  $r$  errichteten Normale  $bc$  bildet. Also folgt:

$$t = \frac{2 \left( r - \frac{D}{2} \right) \sin \alpha}{u} \quad (11).$$

Während dieser Zeit findet also der Eine Stofs bei  $b$  statt, und da die Druckwirkung dieses Stosses gleich der Bewegungsgröfse  $mu \sin \alpha$  ist, so darf gesagt werden, dafs während der Zeit  $t$  gegen die ganze innere Kugelfläche  $F$  der Druck  $mu \sin \alpha$  ausgeübt werde; mithin ist das Maafs des Druckes während der Zeiteinheit gegen die Flächeneinheit:

$$p = \frac{mu \sin \alpha}{t \cdot F} \quad (12),$$

oder, wenn hier der Werth (11) von  $t$  eingesetzt und  $F$  durch  $4\pi r^2$  ausgedrückt wird,

$$p = \frac{m u^2}{8 \left( r - \frac{D}{2} \right) \pi r^2} \quad (13).$$

Nehmen wir jetzt an, 1 Kilogramm eines Gases enthalte  $n$  Molecüle  $m$ . Sein Volumen sey  $v$  und die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegungen der  $n$  Molecüle  $\frac{n m u^2}{2}$ . Alsdann brauchen wir, um die soeben gemachten Betrachtungen auf dieses Gas beziehen zu können, nur die Dichtigkeit desselben gleich der Dichtigkeit im Innern der Hohlkugel  $A$ , also:

$$\frac{n m}{v} = \frac{m}{\frac{4}{3} \pi r^3} \quad (14)$$

oder:

$$\frac{n m}{n (D + e)^3} = \frac{m}{\frac{4}{3} \pi r^3} \quad (15)$$

zu setzen, wo alsdann  $e$  die mittlere Entfernung<sup>1)</sup> zwischen den Molecülen bedeutet. Aus (14) folgt:

$$\pi r^2 = \frac{3 v}{4 n r} \quad (16)$$

und mit Hülfe dieser Gleichung geht (13) über in:

$$p v = \frac{r}{3 \left( r - \frac{D}{2} \right)} \cdot \frac{n m u^2}{2}.$$

Hieraus ergibt sich sodann, wenn anstatt  $r$  der aus (15) hervorgehende Werth:

$$r = \frac{D + e}{\left( \frac{4}{3} n \right)^{\frac{1}{3}}},$$

und ausserdem das Verhältniß zwischen der mittleren Entfernung  $e$  und dem Durchmesser  $D$ , also der Quotient:

- 1) Obgleich das, was unter  $e$  zu verstehen ist, aus der Gleichung (15) deutlich hervorgeht, so bemerke ich doch, um jedes Mißverständniß zu vermeiden, ausdrücklich, daß  $e$  nicht die Entfernung der *Mittelpunkte* zweier benachbarter Molecüle bedeutet, sondern die Entfernung, welche dem freien, nicht durch Materie ausgefüllten Zwischenraume entspricht, also die Entfernung der Mittelpunkte zweier benachbarter, kugelförmig vorausgesetzter Molecüle, *weniger* der Summe ihrer Radien.

geset

Hier h

$U_i = 3$

also:

und e

nur ei

nach c

Zu

Wird

negati

der n

negati

ist, un

perma

d. h.

in jed

einfac

dann

Norm

werde

der G

nicht

Pogg

$$\frac{e}{D} = \sigma, \text{ mithin } e = D\sigma$$

gesetzt wird,

$$\frac{nmv^2}{2} = 3pv \left( 1 - \frac{\left(\frac{\pi}{6}\right)^{\frac{1}{2}}}{1+\sigma} \right) \quad (17).$$

Hier bedeutet  $\frac{nmv^2}{2}$  die Summe von  $U_i$  und  $Dpv$ , und da  $U_i = 3pv$  ist, so folgt:

$$Dpv = - \frac{3 \left(\frac{\pi}{6}\right)^{\frac{1}{2}}}{1+\sigma} pv = - 3 \frac{0,806}{1+\sigma} pv,$$

also:

$$D = - 3 \frac{0,806}{1+\sigma},$$

und es ist klar, dass der Werth von  $\sigma$  in dieser Gleichung nur eine Function des Volumens  $v$  seyn kann, welche sich nach derselben Richtung hin ändert wie  $v$ .

Zufolge Gleichung (9) darf jetzt gesetzt werden:

$$X = 3 \frac{0,806}{1+\sigma} - \left( 3 - \frac{1}{x-1} + J \right) \quad (18).$$

Wird das vorhin Gesagte berücksichtigt, wonach  $J$  nicht negativ seyn kann, so lehrt diese Gleichung erstens, dass der noch unbestimmte Einfluss  $Xpv$  in jedem Falle so lange negativ bleibt als:

$$3 \frac{0,806}{1+\sigma} < 3 - \frac{1}{x-1}$$

ist, und zweitens, dass der negative Werth von  $X$  bei den permanenten Gasen, welche sich in dem Normalzustande, d. h. unter dem gewöhnlichen Atmosphärendrucke befinden, in jedem Falle gröfser als 0,32 seyn mufs. Letzteres folgt einfach, wenn in Gleichung (18)  $x = 1,41$  gesetzt und alsdann beachtet wird, dass bei den permanenten Gasen im Normalzustande  $\sigma$  keinesfalls kleiner als 9 angenommen werden darf, weil sonst die grossen Zusammendrückungen der Gase, welche thatsächlich vorgenommen worden sind, nicht möglich gewesen wären.



Dieses Resultat verdient gewiss in hohem Grade bei den Entwicklungen der dynamischen Theorie der Gase berücksichtigt zu werden, denn es liefert den Beweis dafür, daß im Innern der Gase noch Vorgänge stattfinden müssen, welche einen viel bedeutenderen Einfluss auf ihre Druckverhältnisse ausüben, als derjenige, den man bisher auf Grund etwa noch wirksamer Molecularkräfte anzunehmen sich berechtigt glaubte.

Was nun die Natur dieser Vorgänge anbetrifft, so giebt uns die Gleichung (12), wenn in dieselbe die Werthe von  $t$  und  $F$  eingeführt werden, einen sehr deutlichen Fingerzeig. So umgeformt, heisst dieselbe:

$$p = \frac{m u \sin \alpha}{2 \left( r - \frac{D}{2} \right) \sin \alpha} \cdot \frac{u}{4 \pi r^2}.$$

Hierin sind  $\alpha$  und  $u$  Werthe, welche bei einem wirklichen Gase fortwährenden Veränderungen unterliegen. Bei der für das ideelle Gas entwickelten Gleichung wurde aber  $u$  als unveränderlich angenommen, und die Veränderungen von  $\alpha$  hatten keinen Einfluss auf  $p$ , weil sie Zähler und Nenner des Bruches in gleicher Weise beeinflussen. Es liegt also dem gewonnenen Resultate die Voraussetzung zu Grunde, daß die Geschwindigkeit, womit die Molecüle des Gases gegen die dasselbe einschliessenden Wände stoßen, im Durchschnitte gerade so groß sey, wie die Geschwindigkeit, welche sich aus der mittleren lebendigen Kraft aller fortschreitenden Bewegungen der Molecüle überhaupt ergibt, und außerdem noch die weitere Voraussetzung, daß die Bewegung jedes Molecüles auch in der größten Nähe der Wand oder eines anderen Molecüles geradlinig bleibe, denn nur unter dieser Voraussetzung darf der Winkel, welcher die Stärke des centralen Stosses bestimmt, dem Winkel gleich gesetzt werden, aus dem sich die zwischen zwei Stößen verfließende Zeit ergibt. Dieß sind aber für das ideelle Gas gemachte Voraussetzungen, deren Annahme bei dem wirklichen Gase keine Nothwendigkeit und jetzt um

so v  
mög  
Mol  
der  
ausg  
schw  
und  
Bew  
Zusa  
dess  
Unte  
wirk  
lectü  
die  
die  
müs  
noch  
welc  
den

dies

1)

2)

gr  
ni  
ho  
te  
ni  
bu  
ru  
is  
be  
da  
ge  
an  
th  
so  
K  
lie  
an

so weniger zulässig ist, weil damit, abgesehen von einer möglicherweise stattfindenden Bewegung der Theile jedes Molecüles und von einer Zeitdauer jedes Zusammenstoßes, der einzige noch denkbare Unterschied zwischen dem vorausgesetzten ideellen Zustande und dem wirklichen verschwinden würde. Ja, wir müssen, weil dies der Fall ist, und weil thatsächlich noch der sehr wesentliche, auf eine Bewegung der Molecültheile und auf eine Zeitdauer<sup>1)</sup> der Zusammenstöße nicht zurückführbare Unterschied besteht, dessen Einfluß wir durch  $Xp\sigma$  dargestellt haben, diesen Unterschied nothwendigerweise darin suchen, daß bei dem wirklichen Gase, im Gegensatze zu dem ideellen, die Molecüle mit einer durchschnittlichen Geschwindigkeit gegen die Wände stoßen, welche verschieden von derjenigen ist, die sich aus der mittleren lebendigen Kraft ergibt; wir müssen also annehmen, daß die Bewegungen der Molecüle noch anderen Veränderungen unterliegen, als denjenigen, welche durch ihr Zusammenstoßen untereinander und mit den das Gas einschließenden Wänden erfolgen.

Ohne mich weiter in Speculationen über die Ursache dieser Veränderungen einzulassen<sup>2)</sup>, will ich in dem Fol-

- 1) Bei Annahme einer Zeitdauer des Zusammenstoßes würde  $Xp\sigma$  noch größer werden.
- 2) Wie sich ergeben wird, müssen die Veränderungen auf einer Beschleunigung der Bewegung jedes sich der Wand nähernden Molecüles beruhen. Ich glaube nicht, daß sich diese Beschleunigung auf die sogenannten Molecularkräfte zurückführen läßt; außerdem wäre damit auch nicht viel gewonnen, so lange die Gesetze der Molecularkräfte so unbestimmt sind. Der außerordentliche Nutzen, welcher aus der Einführung der Newton'schen Gravitation für die Wissenschaft entstanden ist, liegt keineswegs darin, daß wir die Erscheinungen seitdem etwa besser begreifen, denn dies thun wir durchaus nicht; sondern darin, daß wir durch die genaue Kenntniß der Gravitationsgesetze in Stand gesetzt wurden, eine unendliche Anzahl unbegreiflicher Wirkungen auf eine einzige unbegreifliche Ursache zurück zu führen. Diesen Vortheil gewähren die Molecularkräfte noch nicht, denn fast jede besondere Erscheinung bedarf bis jetzt zu ihrer Erklärung durch solche Kräfte, noch einer ganz besonderen Molecularkraft. So viel Unbegreifliches wir daher auch zu erklären glauben, in der That setzen wir nur an Stelle der Anzahl unbegreiflicher Wirkungen eine eben so große

genden nur noch versuchen, die Art derselben etwas näher festzustellen und alsdann zu zeigen, in wie weit die hier gemachten theoretischen Betrachtungen mit der Erfahrung übereinstimmen.

Gemäß Gleichung (17) ist:

$$\frac{\pi m u^2}{2} = 3 p v \left(1 - \frac{0.806}{1 + \sigma}\right),$$

und dieser Gleichung liegt die Voraussetzung zu Grunde, daß die Gasmoleculë durchschnittlich mit der Geschwindigkeit  $u$ , welche also auch der mittleren lebendigen Kraft der Moleculë entspricht, gegen die das Gas einschließen den Wände stoßen. Nehmen wir aber jetzt statt dessen an, die Moleculë stießen mit der durchschnittlichen Geschwindigkeit  $uk$  gegen die Wände, so würden wir erhalten:

$$\frac{\pi m u^2}{2} = \frac{3 p v}{k} \left(1 - \frac{0.806}{1 + \sigma}\right) \quad (19),$$

und da, dem Vorhergehenden gemäß, bei den permanenten Gasen in ihrem Normalzustande:

$$\frac{3 p v}{k} \left(1 - \frac{0.806}{1 + \sigma}\right) < 3 p v \left(1 - \frac{0.806}{1 + \sigma}\right)$$

ist, so muß:

$$k > 1$$

seyn; die *Bewegungsveränderung, welche die Gasmoleculë in der Nähe der Wand erleiden, besteht mithin in einer*

Anzahl unbegreiflicher Ursachen. Wir vermindern mithin den Umfang des Unbegreiflichen in keiner Weise.

Ohne der Annahme von Molecularkräften zu bedürfen, läßt sich die Beschleunigung der Gasmoleculë in der Nähe der Oberflächen fester oder flüssiger Körper erklären, d. h. auf die einfachen Erscheinungen des Zusammenstoßes zurückführen, wenn man die dynamische Betrachtungsweise der Gase verallgemeinert, also auch auf den Aether ausdehnt. Es würde zu weit führen, wollte ich hier auf die Consequenzen einer solchen Betrachtungsweise näher eingehen. Ich habe sie in meiner Schrift »die Atome und ihre Bewegungen«, ausführlich entwickelt, und verweise, was die Beschleunigung der Gasmoleculë in der Nähe fester oder flüssiger Körper anbetrifft, speciell auf den §. 103 derselben.

Besch  
gen,  
Beweg  
Be  
schied  
in ke  
Schlu  
sen,  
Erfah  
kenne  
chung  
angiel  
beweg  
einbe

Hierin  
ponen  
inner  
schen  
gegen  
noch

Nähe  
angen  
Ursac  
fach  
hält  
stens  
keit  
mittl  
daß  
Ausn  
daß  
des

*Beschleunigung, wenn sie sich nach der Wand hin bewegen, also auch in einer Versögerung bei der umgekehrten Bewegungsrichtung.*

Bei Bildung der letzten Gleichung (19) sind nun verschiedene Umstände außer Acht geblieben, welche zwar in keiner Weise den soeben aus derselben gefolgerten Schluss alteriren, die aber wohl berücksichtigt werden müssen, wenn die Ergebnisse der Theorie mit denjenigen der Erfahrung verglichen werden sollen. Um diese Umstände kennen und beachten zu lernen, wollen wir zu der Gleichung (12) zurückgreifen, welche das Maass des Druckes  $p$  angiebt, den ein kugelförmiges, in einer Hohlkugel sich bewegendes Molecül  $m$  in der Zeiteinheit auf die Flächeneinheit ausübt. Es ist also, jener Gleichung gemäß,

$$p = \frac{m u \sin \alpha}{t F}.$$

Hierin bedeuten:  $u \sin \alpha$  die centrale Geschwindigkeitscomponente, womit das Molecül gegen die Wand stößt,  $F$  die innere Fläche der Hohlkugel und  $t$  die Zeit, welche zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stößen des Molecüles gegen die Wand vergeht. Diese Zeit konnte, so lange noch keine Beschleunigung der Molecülbewegungen in der

Nähe der Wand vorausgesetzt wurde, gleich  $\frac{2 \left( r - \frac{D}{2} \right) \sin \alpha}{u}$

angenommen werden; und gerade diese Annahme war die Ursache, durch welche sich die ganze Entwicklung so einfach gestaltete. Die Beschleunigung macht aber die Verhältnisse außerordentlich complicirt, denn sie bewirkt erstens, daß das Molecül mit einer anderen Geschwindigkeit gegen die Wand stößt, als diejenige, welche seiner mittleren lebendigen Kraft  $\frac{m u^2}{2}$  entspricht; und zweitens, daß die Bewegungsbahn des Molecüles in allen Fällen, mit Ausnahme eines einzigen, nicht mehr geradlinig bleibt, so daß also  $t$  auch nicht mehr in der angeführten Function des Stoßwinkels  $\alpha$  dargestellt werden kann. Um nun die

Schwierigkeiten zu vermeiden, welche sich der Betrachtung krummliniger Bewegungsbahnen entgegenstellen, möge hier nur der Ausnahmefall vorausgesetzt werden, für welchen die Bewegungsbahn des Molecüles, trotz der Beschleunigung oder Verzögerung seiner Bewegung, eine gerade Linie bleibt. Dieser Fall tritt dann ein, wenn sich das Molecül auf einem Durchmesser der Hohlkugel hin und her bewegt. Sodann wollen wir annehmen, die Geschwindigkeit des Molecüles sey im Mittelpunkte der Hohlkugel stets gleich  $\varphi$  und bei dem Zusammenstoße mit der Wand, also an den beiden Endpunkten der mit einem der Durchmesser zusammenfallenden Bewegungsbahn, stets gleich  $\psi$ . Ferner: die Beschleunigung fände nur statt, so lange der Abstand der Molecüloberfläche von der Wand gleich oder kleiner als  $\varepsilon$  sey, und innerhalb dieses Abstandes wäre dieselbe constant gleich  $c$ . Endlich soll, wie vorhin, die mittlere lebendige Kraft des Molecüles gleich  $\frac{m u^2}{2}$ , der innere Radius der Hohlkugel gleich  $r$  und der Durchmesser des Molecüles gleich  $D$  angenommen werden.

Mit Hülfe dieser Elemente erhalten wir zunächst, anstatt der Gleichung (12), diese:

$$p = \frac{m \psi}{t F},$$

oder, weil  $F = 4\pi r^2$  ist:

$$p = \frac{m \psi}{4 t \pi r^2}.$$

Da nun das innere Volumen der Hohlkugel:

$$v = \frac{4 \pi r^3}{3}$$

ist, so folgt:

$$p v = \frac{m \psi r}{3 t} \quad (20)$$

und hierin entspricht  $p v$  demjenigen Werthe, welcher bei gleichbleibender Temperatur eines Gases, also bei gleichbleibender mittlerer lebendiger Kraft seiner Molecüle, dem Mariotte'schen Gesetze gemäß, constant seyn soll, in der Wirklichkeit aber von diesem Gesetze, selbst bei den

perma  
setzte

In

Funct

tet di

einem

liegen

welch

Hohl

wegen

Weg

und

stant

Gesch

.

und

und

ψ un

sich

so is

Es h

und

häng

lebe

I

kan

leren

dies

Zeit

weg

permanenten Gasen, etwas, und zwar nach entgegengesetzten Seiten hin, abweicht.

In der obigen Gleichung (20) kann nun  $t$  durch eine Function von  $\varphi$ ,  $\psi$ ,  $\varepsilon$ ,  $r$  und  $D$  ersetzt werden.  $t$  bedeutet die Zeit, welche das Molecül bedarf, um den Weg von einem Punkte der Wand nach dem diametral gegenüberliegenden Punkte zu durchlaufen; also zweimal die Zeit, welche dasselbe bedarf, um sich von dem Mittelpunkt der Hohlkugel bis zum Zusammenstosse mit der Wand zu bewegen. Diefs geschieht, indem das Molecül zunächst den Weg  $r - \frac{D}{2} - \varepsilon$  mit der constanten Geschwindigkeit  $\varphi$ , und sodann noch den Weg  $\varepsilon$  unter dem Einflusse der constanten Beschleunigung  $c$  durchläuft, welche allmählig seine Geschwindigkeit  $\varphi$  bis zu  $\psi$  steigert. Es ist daher:

$$t = 2 \left( \frac{\frac{2\varepsilon}{\varphi + \psi}}{+} + \frac{r - \frac{D}{2} - \varepsilon}{\varphi} \right),$$

und mit Hülfe dieses Werthes für  $t$  folgt aus Gleichung (20):

$$pv = \frac{m}{6} \left( \frac{\psi \varphi r}{r - \frac{D}{2} - \varepsilon \frac{\psi - \varphi}{\psi + \varphi}} \right) \quad (21).$$

$\psi$  und  $\varphi$  sind Functionen von  $u$ ,  $r$ ,  $D$ ,  $\varepsilon$  und  $c$ , welche sich leicht darstellen lassen. Was zunächst  $\psi$  anbetrifft, so ist offenbar:

$$\psi^2 = \varphi^2 + 2c\varepsilon. \quad (22).$$

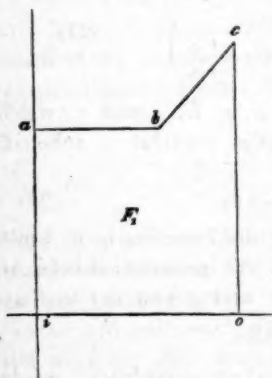
Es handelt sich also nur darum, die Function  $\varphi$  zu finden und diese wird bestimmt durch die gemeinschaftliche Abhängigkeit der beiden Werthe  $\psi$  und  $\varphi$  von der mittleren lebendigen Kraft  $\frac{mu^2}{2}$  des Molecüles.

Bevor jedoch diese Abhängigkeit ausgedrückt werden kann, ist es nothwendig festzusetzen, was unter der mittleren lebendigen Kraft des Molecüles zu verstehen ist, denn diese kann sich in dem vorliegenden Falle sowohl auf die Zeit, wie auch auf den Ort beziehen, und es ist keineswegs gleichgültig, welche von diesen beiden Beziehungen



gewählt wird. Bei einem Gase, das aus  $n$  Molecülen  $m$  besteht, deren gesammte lebendige Kraft in irgend einem gegebenen Augenblicke  $L$  ist, ergiebt sich die mittlere lebendige Kraft jedes einzelnen Molecüles sehr einfach; sie ist gleich  $\frac{L}{n}$ . In dem hier gewählten Beispiele ist aber  $n=1$  und  $L$  schwankt, je nach der Zeit, in welcher wir die Bewegung des Einen Molecüls betrachten, oder je nach dem Orte, an welchem sich dasselbe befindet, zwischen  $\frac{m\varphi^2}{2}$  und  $\frac{m\psi^2}{2}$ . Nehmen wir nun an, wir kennten weder den Werth  $L$  bei dem Gase, noch die Anzahl  $n$  seiner Molecüle  $m$ ; dagegen wäre die lebendige Kraft, welche jedes einzelne dieser Molecüle in einem bestimmten Momente besitzt, in einer Function des Ortes, an welchem sich dasselbe befindet, gegeben, so würden wir, indem wir das Gas als homogen und  $n$  als unendlich groß betrachten, die mittlere lebendige Kraft unmittelbar aus dieser Function

Fig. 3.



durch Integration ableiten. Da aber der Ausdruck »mittlere lebendige Kraft« ganz dasselbe bedeuten soll, in dem angenommenen Falle des nur aus einem einzigen Molecüle bestehenden Gases wie bei dem wirklichen, so ist es auch nothwendig bei der Darstellung der mittleren lebendigen Kraft ganz analog zu verfahren. Wir müssen daher, wenn die Linie  $abc$  (Fig. 3) das Gesetz darstellt, nach welchem sich die lebendige Kraft des

Molecüles  $m$  ändert, während dasselbe den Weg  $io = r - \frac{D}{2}$  durchläuft, die Fläche  $F_1$  ermitteln, und alsdann die mittlere lebendige Kraft:

setzen  
hältni

wora

und s  
chung

folgt.  
(22)

V  
Func  
der

ist,   
r, al  
bleib  
Eine  
sche  
ner  
Ges  
kon  
diej  
tret  
drei



$$\frac{m u^2}{2} = \frac{F_1}{r - \frac{D}{2}} \quad (23)$$

setzen. Nun ist bei den hier angenommenen einfachen Verhältnissen:

$$F_1 = \frac{m \varphi^2}{2} \left( r - \frac{D}{2} - \varepsilon \right) + \frac{m}{2} \left( \frac{\varphi^2 + \psi^2}{2} \right) \varepsilon,$$

woraus mit Hülfe der Gleichung (22):

$$F_1 = \frac{m}{2} \left[ \left( r - \frac{D}{2} \right) \varphi^2 + c \varepsilon^2 \right],$$

und sodann durch Substitution dieses Werthes in die Gleichung (23):

$$\varphi = \sqrt{u^2 - \frac{c \varepsilon^2}{r - \frac{D}{2}}} \quad (24)$$

folgt. Durch Einsetzen dieses Werthes in die Gleichung (22) ergibt sich sodann ebenfalls:

$$\psi = \sqrt{u^2 + 2 c \varepsilon - \frac{c \varepsilon^2}{r - \frac{D}{2}}} \quad (25).$$

Wir wollen jetzt, nachdem wir  $\varphi$  und  $\psi$  als bestimmte Functionen von  $u$ ,  $c$ ,  $\varepsilon$ ,  $r$  und  $D$  kennen gelernt haben, zu der Gleichung (21), wonach:

$$p v = \frac{m}{6} \left( \frac{\psi \varphi r}{r - \frac{D}{2} - \varepsilon \frac{\psi - \varphi}{\psi + \varphi}} \right)$$

ist, zurückkehren. Angenommen in dieser Gleichung würde  $r$ , also auch  $v$  gröfser, so kann  $p v$  entweder *unverändert* bleiben, das Verhalten des hier angenommenen, nur aus Einem Molecule bestehenden Gases daher dem Mariotte'schen Gesetze vollkommen entsprechen; oder  $p v$  kann *kleiner* werden, mithin eine Abweichung vom Mariotte'schen Gesetze stattfinden, wie sie bei dem Wasserstoffgase vorkommt; oder endlich  $p v$  kann *gröfser* werden und daher diejenige Abweichung vom Mariotte'schen Gesetze eintreten, welche die übrigen Gase zeigen. Welcher dieser drei möglichen Fälle nun stattfinden wird, hängt offenbar

nur davon ab, ob der Differentialquotient  $\frac{d(pv)}{dr}$ , bei positivem  $dr$ , Null, negativ oder positiv ist. Mit Beachtung der durch die Gleichungen (24) und (25) dargestellten Werthe von  $\varphi$  und  $\psi$  ergibt sich aus der Gleichung für  $p v$ :

$$\frac{d(pv)}{dr} = \frac{m \psi r c \varepsilon^2 \left\{ 1 - \left( \frac{\varphi^2 \left( r - \frac{D}{2} \right)}{r} \left( \frac{D}{2c\varepsilon^2} + \frac{2}{(\psi + \varphi)^2} \right) + \frac{c\varepsilon \left( r - \frac{D}{2} + \varepsilon \right)}{\psi^2 \left( r - \frac{D}{2} \right)} \right\}}{6\varphi \left( r - \frac{D}{2} - \varepsilon \frac{\psi - \varphi}{\psi + \varphi} \right)^2 \left( r - \frac{D}{2} \right)} \quad (26).$$

Werden hierin, wie es bei Annahme eines ideellen Gases, welches den von Clausius aufgestellten Verhältnissen entsprechen soll, geschehen muß,  $D$ ,  $c$  und  $\varepsilon$  gleich Null angenommen, so ist auch der Differentialquotient gleich Null, und das Gas entspricht daher dem Mariotte'schen Gesetze vollkommen. Wird, aufser für  $u$ ,  $r$  und  $m$ , nur noch für  $D$  ein endlicher Werth gesetzt, also wohl auf die Ausdehnung des Molecüles aber nicht auf die Beschleunigung seiner Bewegung Rücksicht genommen, so ergibt sich aus (26):

$$\frac{d(pv)}{dr} = - \frac{mu^2 D}{12 \left( r - \frac{D}{2} \right)^2}.$$

Es würde folglich nur diejenige Abweichung vom Mariotte'schen Gesetze möglich seyn, welche das Wasserstoffgas zeigt. Wird dagegen die Beschleunigung mitbeachtet, werden also auch für  $c$  und  $\varepsilon$  endliche Werthe angenommen, so kann  $\frac{d(pv)}{dr}$  bei positivem  $dr$  sowohl positiv wie negativ seyn, wie es der Erfahrung entspricht. Aus der Gleichung (26) ist leicht ersichtlich, dafs das letztere um so eher der Fall seyn wird, je kleiner  $\varepsilon$  und  $c\varepsilon$  und je gröfser dabei  $\varphi^2$ , also auch je gröfser die der mittleren lebendigen Kraft entsprechende Geschwindigkeit  $u$  des Molecüles ist. Hier sehen wir, wie die Anschauungen, welche der dynamischen Theorie der Gase zu Grunde liegen, durch die Erfahrung in einer sehr beachtungswerthen Weise bestätigt werden, denn die

Erfahr  
rential  
schen  
dessen  
Gesch

Ein  
voraus  
wäre  
der Z  
mung  
ter di

tialqu  
und L  
sehen  
atmos  
Kohle  
durch  
Abwe  
ten a  
des V  
chung  
Ein V  
der E  
Z

die U  
dem  
abgel  
Einer  
wirkl  
und  
Dure  
wurz  
Kräfte  
müsse

Erfahrung zeigt, daß die dem negativen Werthe des Differentialquotienten entsprechende Abweichung vom Mariotte'schen Gesetze gerade bei dem Wasserstoffgase vorkommt, dessen Molecüle sich jedenfalls mit einer viel größeren Geschwindigkeit bewegen, als diejenigen der übrigen Gase.

Eine weitere Bestätigung ergibt sich, wenn wir zunächst voraussetzen, der Werth (26) des Differentialquotienten wäre positiv, und uns alsdann vorstellen, daß  $\varphi$  und  $\psi$  in der Zunahme begriffen seyen, ein Fall, welcher der Erwärmung des Gases bei constantem Volumen entspricht. Unter diesen Umständen nähert sich der Werth des Differentialquotienten  $\frac{d(pv)}{dr}$ , bei bestimmten Werthen von  $c\varepsilon$ ,  $\varepsilon$

und  $D$ , allmählich der Null und wird alsdann negativ; wir sehen mithin wie sich ein Gas, welches in der Weise der atmosphärischen Luft, des Sauerstoffs, Stickstoffs oder der Kohlensäure von dem Mariotte'schen Gesetze abweicht, durch Erwärmung dem ideellen Zustande, in welchem die Abweichung gleich Null ist, nähert, und wie dessen Verhalten alsdann, bei weiterer Temperaturerhöhung, demjenigen des Wasserstoffgases, welches die entgegengesetzte Abweichung vom Mariotte'schen Gesetze zeigt, gleich wird. Ein Vorgang, der, den Versuchen Regnault's zu Folge, der Erfahrung vollständig entspricht.

Zum Schlusse möge nun noch durch ein Zahlenbeispiel die Uebereinstimmung gezeigt werden, welche zwischen dem aus den Gleichungen (21), (24) und (25) theoretisch abgeleiteten Verhalten des hier angenommenen, nur aus Einem Molecüle bestehenden Gases und dem Verhalten der wirklichen Gase besteht. Ich wähle für  $m$  zwei Werthe und beachte bei der Wahl der übrigen Werthe, daß die Durchmesser der Molecüle sich verhalten wie die Cubikwurzeln aus den Massen, und daß die mittleren lebendigen Kräfte, bei Annahme gleicher Temperatur, gleich groß seyn müssen. Es entspricht alsdann:

	$m$	Angenommene Werthe in Meter für					Nach den Gleichungen (21) (24) und (25) be- rechnete Werthe $p r$
		$u^2$	$c^2$	$D$	$\epsilon$	$r$	
Dem Wasserstoffgase bei der absoluten Temperatur $T$	1	4000000	1000000	$\frac{1}{10^{12}}$	$\frac{3}{10^{12}}$	$\frac{60}{10^{12}}$	818714
						$\frac{30}{10^{12}}$	821288
bei der absoluten Temperatur $T$	8	500000	125000	$\frac{2}{10^{12}}$	$\frac{12}{10^{12}}$	$\frac{60}{10^{12}}$	812385
						$\frac{30}{10^{12}}$	809422
bei der absoluten Temperatur $2T$	8	1000000	125000	$\frac{2}{10^{12}}$	$\frac{12}{10^{12}}$	$\frac{60}{10^{12}}$	1498880
						$\frac{30}{10^{12}}$	1507250

den übrigen Gasen

V.   
 we

Mit  
chung  
auf di  
den m  
tude  
seits  
Schwi  
die V  
nach  
aber  
fallen  
der F  
D  
Inter  
tirt is  
lative  
bei  
Verlä  
der M  
gesch  
fen, c  
D

keit  
Fortp  
einfac  
werd  
sche  
ist.  
Able  
wie  
rung

V. *Ueber den Einfluss der astronomischen Bewegungen auf die optischen Erscheinungen;*  
*von Ed. Ketteler.*

Mit gegenwärtiger Abhandlung beginne ich eine Untersuchung über den Einfluss der astronomischen Bewegungen auf die optischen Erscheinungen. Ich sehe dabei ab von den nur schwer zu constatirenden Aenderungen der Amplitude und beschränke mich auf die Modificationen, die einerseits die Fortpflanzungsgeschwindigkeit und andererseits Schwingungsdauer und Wellenlänge erfahren. Sofern nun die Vorgänge der Spiegelung und Brechung ihrem Wesen nach zu den Beugungserscheinungen gehören, diese selbst aber wieder unter den Begriff der Interferenzerscheinungen fallen, so lässt sich das zu entwickelnde Resultat in folgender Form aussprechen:

Der Einfluss der astronomischen Bewegungen auf die Interferenzerscheinungen, soweit er durch Versuche constatiert ist, bewirkt höchstens eine absolute, nie aber eine relative Verschiebung der Interferenzstreifen, d. h. er vermag bei unverändert bleibender Stellung der Mittelfranse eine Veränderung der Fransenbreite zu bewirken. Die Stellung der Mittelfranse ist aber abhängig von der Fortpflanzungsgeschwindigkeit auf dem Wege, den die Strahlen durchlaufen, und die Breite der Streifen von der Wellenlänge.

Die Bedingungsgleichungen nun für die Unveränderlichkeit der Mittelfranse verlangen eine solche Aenderung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit, dass die bewegten Mittel als einfach brechende mit extraordinärem Strahle bezeichnet werden können, deren Wellenfläche durch die Fresnel'sche Hypothese über die Entrainirung des Aethers bestimmt ist. Andererseits führt die unmittelbare und umständliche Ableitung der Breite der Interferenzstreifen zu Formeln, wie sie sich kürzer und eleganter aus einer Verallgemeinerung des Doppler'schen Principis ergeben, das sonach

nicht bloß für das directe, sondern auch für das gespiegelte, gebrochene und gebeugte Licht als nothwendiges Erklärungsprinzip Anerkennung beansprucht.

Von hierher gehörigen Versuchen habe ich selbst mehrere angestellt, die am betreffenden Orte beschrieben und erläutert werden sollen.

Ich beginne mit dem Einfluß der Bewegung des Erschütterungsmittelpunktes auf die Wellenlänge der direct von ihm ausgehenden Strahlen, und zwar wesentlich deshalb, weil ich bei diesem Anlaß gewisse Fundamentalsätze der Wellenlehre, die anscheinend noch vielfach mißverstanden werden, hervorkehren möchte.

Zum Doppler'schen Princip.

1. Director Klinkerfues hat wiederholt in den *Astronomisch. Nachricht.* und später in den drei folgenden Schriften: »Die Aberration der Fixsterne nach der Wellentheorie. Leipzig 1867«, S. 22. »C. Briot, Mathematische Theorie des Lichtes. Uebersetzt und mit einem Zusatz vermehrt. Leipzig 1867« S. 130. »M. Huggins, Spectralanalyse der Himmelskörper, Deutsch mit Zusätzen, Leipzig 1868« S. 55, das sogenannte Doppler'sche Princip, demzufolge bei Translation von Ton- oder Lichtquelle längs den in der Richtung derselben sich fortpflanzenden Strahlen Schwingungsdauer und Wellenlänge gleichzeitig und in dem gleichen Verhältniß verkürzt werden, lebhaft angegriffen und dasselbe durch eine neue Theorie zu ersetzen gesucht.

Bekanntlich hat bei ruhendem Erschütterungscentrum die Gleichung der Welle, die einem einfachen Ton, resp. einer homogenen Farbe entspricht, die Form:

$$y = a \sin \frac{2\pi}{\lambda} (vt - x + X), \quad (1)$$

unter  $y$  die Excursion verstanden, die ein um  $x - X$  vom Erschütterungsmittelpunkt abstehendes Theilchen zu Zeit  $t$  macht.  $a$  ist die Amplitude,  $\lambda$  die Wellenlänge und  $v$  die Fortpflanzungsgeschwindigkeit, und  $\lambda$ ,  $v$  und Schwingungsdauer  $T$  sind durch die Relation  $\lambda = vT$  mit einander ver-

knüpft. Befand sich das Wellencentrum zur Zeit  $t=0$  im Punkte  $X=0$ , und wird dasselbe mit der gleichförmigen Geschwindigkeit  $g$  in der Richtung des Strahles bewegt, so ist  $X=g \cdot t$ . Diefs eingesetzt, gestaltet die Gleichung zur folgenden um:

$$y = a \sin \frac{2\pi}{\lambda} [(v+g)t - x]. \quad (1b)$$

Und das ist nach Kl. der Ausdruck für das durch die Translation geänderte Schwingungsgesetz der oscillirenden Punkte. Die Gleichung ist doppelt periodisch: die Ausschläge wiederholen sich zeitlich nach den Intervallen  $T_1 = \frac{\lambda}{v+g} = \frac{v}{v+g} T$  und räumlich nach den Strecken  $\lambda = vT$ . Sonach wäre in Folge der Translation zwar die Schwingungsdauer geändert, aber die Wellenlänge dieselbe geblieben, und es gehörten Schwingungsdauer und Wellenlänge nicht mehr als sich gegenseitig bedingend zusammen, wie es die bisherige Wellenlehre verlangt.

2. Zur Theorie von Kl. hat bereits L. Sohncke in den Astronomischen Nachrichten (No. 1646, Mai 1867) kritische Bemerkungen gemacht. Sohncke glaubte genug gethan, Sätzen gegenüber wie folgende: »Eine Welle kann angesehen werden als hervorgegangen aus unendlich vielen Wellen von unendlich kleiner Amplitude, aber mit einer Wellenlänge, die bei allen gleich ist und auch der schließlichen Wellenlänge gleich ist«. »Der während der Zeit  $dt$  ausgetübte Stofs prägt trotz der Kürze der Zeit der Bewegung des Aethertheilchens den Charakter der Wellenbewegung von bestimmter Wellenlänge auf« etc. an die elementaren Principien der Wellenlehre zu erinnern. Seine Bemerkungen sind nicht ganz vergebens gewesen. Da indeß der Stein des Anstoßes nicht durch eine positive Entwicklung gehoben war, so hat sich Kl. zur Aufrechthaltung seiner Formel nach neuen Stützen umgesehen. Die seitdem von ihm vorgebrachte Begründung ist im Wesentlichen eine dreifache.

1) Für denjenigen Punkt des Mittels, der von der Ton-



oder Lichtquelle gerade erreicht wird, für den also  $x = gt$ , ist  $y = a \sin \frac{2\pi}{\lambda} vt = a \sin 2\pi \frac{t}{T} =$  Elongation der Quelle.

»Ein Unterschied in der Beziehung würde der Voraussetzung des dauernden Strahles entgegen anzeigen, daß kein dynamisches Gleichgewicht hergestellt sey, sondern noch Discontinuitäten im Strale Statt finden .... Die Doppler'sche Annahme genügt dieser Bedingung nicht«.

II) »Die bekannte Differentialgleichung:

$$\frac{d^2 y}{dt^2} = v^2 \frac{d^2 y}{dx^2} \quad (2)$$

gilt nur für den Fall der ruhenden Quelle, sie ist für den Fall der Bewegung durch die folgende:

$$\frac{d^2 y}{dt^2} = (v + g) \frac{d^2 y}{dx^2} \quad (2b)$$

zu ersetzen«, eine Gleichung, welche mittelst Identificirung der Aethertheilchen mit elastischen Kugeln erhalten und direct aus den Grundsätzen der Elasticitätslehre hergeleitet seyn soll; über die erstere dieser beiden Gleichungen wird die Bemerkung gemacht, »daß ihr sehr oft eine grössere Allgemeinheit zugeschrieben wird, als sie in Wirklichkeit besitzt«. Denn, heisst es weiter, »sie gilt allerdings für jeden dauernden Strahl, wie complicirt auch die fortgepflanzte Welle, oder wenn wir auf die Ursache der Welle zurückgehen wollen, das Gesetz der von der Lichtquelle ausgeübten Stöße seyn möge, also auch für eine sehr complicirte Bewegung der Lichtquelle. Daraus darf aber durchaus nicht geschlossen werden, daß sie für jede, also auch für eine nichtperiodische, der Zeit proportionale Bewegung der Lichtquelle ebenfalls noch gültig sey«.

III) Die für den Fall des ruhenden Erschütterungsmittelpunktes geltende Gleichung (1) läßt sich bekanntlich auf folgende Form bringen:

$$y = c \cos \frac{2\pi}{\lambda} (vt - x) + s \sin \frac{2\pi}{\lambda} (vt - x).$$

$c$  und  $s$ , die dann natürlich von der Zeit unabhängig sind, sollen nun bei der Bewegung äußerst langsame Aenderungen

erleid  
Säkul  
Störun  
ja nur

worin  
wird:

Die h  
zwun  
abgele  
Quan  
änder  
Aethe  
ches  
Lichte  
Lichte  
so ist  
holen  
 $\lambda = g$

M  
Klin  
der E  
gung  
heren  
»Die  
»verd  
sie n  
von  
statt  
allge  
Kuge  
D  
schun  
Pog

erleiden, »Aenderungen, welche wir ganz passend mit den Säkular-Aenderungen der Planeten-Bahn-Elemente bei den Störungs-Rechnungen vergleichen können . . . . Es braucht ja nur z. B.

$$c = a_0 \sin \frac{2\pi}{\lambda} g t, \quad s = a_0 \cos \frac{2\pi}{\lambda} g t,$$

worin  $a_0$  eine Constante vorstellt, gesetzt zu werden«, so wird:

$$y = a_0 \sin \frac{2\pi}{\lambda} [(v + g) t - x].$$

Die hier nachzuweisende Periodicität wird dann sehr ungezwungen aus der Natur des Leuchtens als einer Bewegung abgeleitet. »Denn nicht nur der Ort, sondern auch die Quantität der von der Lichtquelle mitgetheilten Bewegung ändert sich, wenn die Lichtquelle . . . . zu einem anderen Aethertheilchen gelangt . . . . Auf ein Aethertheilchen, welches in dem Momente der directen Einwirkung mit der Lichtquelle die gleiche Geschwindigkeit hätte, würde die Lichtquelle gar nicht wirken«. Giebt man das freilich zu, so ist klar, daß diese Aenderungen sich periodisch wiederholen, und daß die Dauer der Periode durch die Gleichung  $\lambda = g t$  gegeben ist.

Man sieht, daß die Erörterungen von Sohncke Hr. Klinkerfues veranlaßt haben, seine früheren Ideen von der Erzeugung von Elementarwellen mit bestimmter Schwingungsdauer durch Elementarstöße aufzugeben und die früheren Elementarwellen durch Wellenelemente zu ersetzen. »Die hier (unter II) gegebene Theorie«, sagt Kl. selbst, »verdient vor der früheren bei Weitem den Vorzug, weil sie nicht mehr die allgemeinen Consequenzen der Lehre von der Superposition zum Fundamente wählt, sondern statt dessen den aus den Elementen der Elasticitätslehre allgemein bekannten Satz, daß zwei vollkommen elastische Kugeln bei der Berührung ihre Geschwindigkeit austauschen«.

Diese Gegenüberstellung enthält nun freilich eine Täuschung. Die zweite Begründung beweist vielmehr, daß es

in Betreff des Aktes der Bewegungsübertragung, mag diese seitens einer ruhenden oder einer bewegten Lichtquelle erfolgen, an der genügenden Klarheit fehlt, und so ist in der That bei dem der Zeit nach spätesten, dritten Beweis die Interferenzidee wiederum zum Durchbruch gekommen.

3. Eine Discussion des Doppler'schen Princip's muß offenbar mit der Frage nach dem Einfluß der Bewegung auf die Schwingungen des tönenden oder leuchtenden Punktes selber beginnen. Nun ist klar, daß z. B. eine rasch bewegte Stimmgabel in jedem Augenblick an die umgebenden Lufttheilchen nicht bloß Stöße austheilt, die sich mit einer gewissen Geschwindigkeit fortpflanzen, sondern daß auch zugleich in Folge der auftretenden Reibung die Amplitude und selbst das Gesetz ihrer Schwingungen modificirt werden. So lange freilich die Translationsgeschwindigkeit  $g$  als kleiner Bruchtheil der Fortpflanzungsgeschwindigkeit  $v$  der Wellen vorausgesetzt wird, so lange werden die eben genannten Einwirkungen vernachlässigt werden dürfen; die inneren Elasticitätskräfte werden ein entschiedenes Uebergewicht bewahren und die spontanen Schwingungen annähernd bei Ruhe und Bewegung das gleiche Gesetz  $y = f(t)$  befolgen.

Unter der nämlichen Voraussetzung darf man ferner absehen von der lokalen Dichtigkeitsänderung des Mittels in unmittelbarer Nähe der Quelle, und so geschieht denn auch die Uebertragung der unendlich vielen und unendlich kurzen Stöße, durch deren continuirliche Succession die Wellen entstehen, an das leitende Medium in gleicher Weise, mögen sie alle von demselben oder von verschiedenen Punkten des Raumes aus erfolgen. Es darf ja stets die Ton- oder Lichtquelle als während einer unendlich kurzen Zeit ruhend gedacht werden.

4. Dieß vorausgesetzt, läßt sich die wellenförmige Bewegung in keiner anschaulicheren Weise behandeln, als wenn man mit Klinkerfues der Betrachtung eine unendlich lange Reihe sich berührender elastischer Kugeln oder besser noch die von Mach ersonnene, in Pogg. Annalen

Bd. CX  
legt.  
aber au  
setzt M  
cylind  
sche St

Jed  
man ir  
auf alle  
dieser  
Masse  
der St  
primäre  
aufgew  
delt sic  
und die  
der zu  
dem fol  
der Ru

Ist  
unabhä  
eine for  
mag die  
Folge  
linder  
bin- un  
Bewegu  
um so  
steht.

Es  
daß ma  
Erschüt  
ertheilt  
barten  
Zeit At  
gewonn

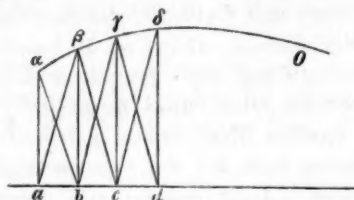
Bd. CXXXII, S. 174 beschriebene Vorrichtung zu Grunde legt. Da nämlich die Kugeln bloß durch Druck, nicht aber auch durch Zug auf einander wirken können, so ersetzt Mach dieselben durch eine Reihe schwerer Metallcylinder, deren Axen zu je zwei durch ringförmige elastische Stahlfedern verbunden sind.

Jeder von außen her erfolgende spontane Stoß, den man irgend einem Cylinder ertheilt, pflanzt sich successiv auf alle übrigen fort. Und zwar ist die Geschwindigkeit dieser Uebertragung nur abhängig von der Elasticität und Masse der Federn und Cylinder, dagegen unabhängig von der Stärke des Stoßes. Dabei ist zu beachten, daß zur primären Erschütterung eine gewisse mechanische Arbeit aufgewandt werden muß; diese mechanische Arbeit wandelt sich in unserem Mechanismus in lebendige Kraft um, und diese letztere läuft mit der Erschütterung von Cylinder zu Cylinder. Jeder einzelne also überträgt dieselbe dem folgenden und tritt dann sofort wieder in den Zustand der Ruhe zurück.

Ist nun die Fortpflanzungsgeschwindigkeit eines Stoßes unabhängig von seiner Stärke, so ist sie auch gleich für eine fortlaufende Reihe von Stößen von wechselnder Stärke, mag diese in irgend einer periodischen oder unperiodischen Folge gegeben werden. Wird daher ein bestimmter Cylinder der Mach'schen Vorrichtung irgendwie stoßweise hin- und hergeführt, so wird jeder folgende Cylinder die Bewegung des ersten genau reproduciren, aber er wird sie um so später antreten, als er weiter von demselben absteht.

Es sey  $\alpha O$  eine beliebige Curve, und ich nehme an, daß man zur Zeit  $t_0$  dem primären Cylinder plötzlich eine Erschütterung mit der Oscillationsgeschwindigkeit  $c_0 = \alpha \alpha$  ertheilt habe. Diese Erschütterung wird sich dem benachbarten Cylinder mittheilen, und nach einer sehr kleinen Zeit  $\Delta t = ab \left( = \frac{\Delta x}{v} \right)$  wird dieser die Geschwindigkeit  $\alpha \alpha$  gewonnen, folglich die Geschwindigkeit des ersteren, ent-

sprechend etwa der geraden Linie  $ab$ , auf 0 herabgesunken seyn. In diesem Augenblick werde ihm mittelst einer zweiten Momentankraft die etwas grössere Geschwindigkeit  $c_1 = b\beta$  ertheilt; dieselbe überträgt sich während des folgenden Momentes  $\Delta t$  gleichfalls auf den benachbarten u. s. f. Bei dieser Anschauung wird also der Verlauf der spontan mitgetheilten Oscillationsgeschwindigkeiten der gebrochenen Linie  $ab\beta c\gamma d \dots$  entsprechen, und es wandern der Reihe nach die lebendigen Kräfte  $\frac{1}{2}mc_0^2, \frac{1}{2}mc_1^2, \frac{1}{2}mc_2^2 \dots$  mit der



nämlichen Geschwindigkeit  $v$  über die Cylinderreihe fort<sup>1)</sup>. Die während der Zeit  $n\Delta t$  aufgewandte, gesammte mechanische Arbeit, resp. die währenddess fortgeleitete, äquivalente lebendige Kraft ist also die Summe:

$$t_0 + n\Delta t \\ \frac{1}{2}m \sum_{t_0} (c_0^2 + c_1^2 + c_2^2 + \dots)$$

Hört die spontane Stosskraft endlich zu wirken auf, so folgt dem letzten Stosse sofortige Ruhe.

Anstatt dem primären Cylinder in Intervallen discontinuirliche Momentan-Geschwindigkeiten mitzutheilen, darf man denselben auch continuirlich nach dem Gesetze der Curve  $\alpha O$ :

$$c = \varphi(t)$$

bewegen. Denn hat derselbe in einem bestimmten Augenblick die Geschwindigkeit  $aa = c_0$ , und vermehrt sich letz-

1) Ich sehe davon ab, dass jede spontane Erschütterung sich in zwei Hälften theilt, die mit den Geschwindigkeiten  $\pm v$  nach entgegengesetzten Richtungen fortwandern.

tere in  
sich die  
abgabe  
linder,  
zeitige  
Betrag  
und ein  
denn in  
der her  
hin, als  
Geschw  
bewerk

Die  
nen Er  
resp. di  
nunmehr

5.  
liegende  
lässt sich  
dermaaf  
gung ha  
jenige C  
eine bes  
hat, als  
zu diese  
Den  
len und  
vorgena  
Sprache  
Auf  
es, wen

tere in irgend einem Zeittheilchen  $\Delta t$  auf  $b\beta = c_1$ , so läßt sich diese Aenderung auffassen als eine Geschwindigkeitsabgabe der vollen Geschwindigkeit  $c_0$  an die folgenden Cylinder, entsprechend der geraden Linie  $ab$ , und als gleichzeitige Geschwindigkeitsaufnahme von außen her um den Betrag  $c_1$ , dessen Anwachsen längs der Linie  $a\beta$  erfolgt und eine ganz gleiche Zeit in Anspruch nimmt. So laufen denn in jedem Augenblick zwei Strömungen neben einander her, und der Effect ist offenbar der nämliche wie vorhin, als man die Geschwindigkeitsabgabe in endlicher, die Geschwindigkeitsaufnahme in unendlich kurzer Zeit sich bewerkstelligt dachte.

Die während einer bestimmten Zeit seitens der spontanen Erschütterungskraft aufgewandte mechanische Arbeit, resp. die aequivalente fortgeleitete lebendige Kraft ist aber nunmehr:

$$\frac{1}{2} m \int_{t_0}^{t_1} c^2 dt. \quad (3).$$

5. Da nun jeder einzelne Cylinder sich den hinter ihm liegenden gegenüber wie ein primär bewegter verhält, so läßt sich das Princip der wellenförmigen Bewegung folgendermaassen aussprechen: Bei jeder wellenförmigen Bewegung hat jeder oscillirende Punkt in jedem Augenblick diejenige Oscillationsgeschwindigkeit, die jeder vorhergehende eine bestimmte Zeit früher, nämlich um soviel früher gehabt hat, als die einzelne Erschütterung braucht, um von jenem zu diesem zu gelangen.

Denkt man sich das elastische Mittel aus unendlich vielen und unendlich nahen Punkten gebildet, so läßt sich vorgenanntes Princip in doppelter Weise in die analytische Sprache umsetzen:

Auf unendlich kleine Entfernungen angewandt, lautet es, wenn  $y = f(x, t)$ ,  $c = \frac{\partial y}{\partial t}$  gesetzt wird:

$$\frac{\partial f(x + \Delta x, t + \Delta t)}{\partial t} = \frac{\partial f(x, t)}{\partial t},$$

$$\Delta x = v \Delta t.$$



Und diese beiden Gleichungen ziehen sich bei Benutzung des Taylor'schen Lehrsatzes in die bekannte Differentialgleichung 2:

$$\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = v^2 \frac{\partial^2 y}{\partial x^2}$$

zusammen. Aus der oberen der beiden Gleichungen ersieht man übrigens, daß man in die Formulirung des Principes der wellenförmigen Bewegung anstatt der Oscillationsgeschwindigkeit ebensowohl die Excursionen aufnehmen darf.

Dasselbe Princip, auf endliche Entfernungen angewandt, ergiebt ebenso unmittelbar:

$$\begin{aligned} c &= \varphi\left(t - \frac{x}{v}\right) \\ y &= f\left(t - \frac{x}{v}\right). \end{aligned} \quad (4)$$

Beide Gleichungen 2 und 4 gelten ebensowohl für einen einzelnen Stoß als für eine beliebige continuirliche Bewegung, sie besagen eben nur, daß in jedem Mittel, für welches sie gelten, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit unabhängig ist von der Art dieser Bewegung, also speciell für eine periodische Bewegung unabhängig von dem Rhythmus derselben, folglich auch von der Schwingungsdauer.

Beide Gleichungen verhalten sich zu einander wie Differential- und Integralgleichung. Da das Functionszeichen  $f$  ganz unbestimmt geblieben, so haben sie mit der anderweitig bekannten Thatsache, daß es in der Natur pendelartig einfache Schwingungen giebt, und daß zufällig die den Stimmgabeltönen und den homogenen Farben (im dispersionslosen Weltraum) entsprechenden Schwingungen sich durch Sinuscurven ausdrücken lassen, an sich gar nichts zu thun.

Wollte man (im Gegensatz zu  $y$  als Excursion der Theilchen des Mittels) die Excursion der Quelle mit  $Y$  bezeichnen, so folgt aus der Gleichung:

$$Y = f(t) = f\left(\frac{x}{g}\right)$$

die andere:



$$\frac{\partial^2 Y}{\partial t^2} = g^2 \frac{\partial^2 Y}{\partial x^2}.$$

Andererseits beruht offenbar die Klinkerfues'sche Differentialgleichung (2b) auf einer Nichtbeachtung des Princip der Erhaltung der lebendigen Kraft; ihre Herleitung selbst bleibt unverständlich.

#### 6. Die beiden Gleichungen:

$$y = f(t), \quad y = f\left(t - \frac{x}{v}\right)$$

gelten für je zwei beliebige Punkte, die um die feste unveränderliche Strecke  $x$  von einander abstehen. Von dem Moment an, in welchem dem ersteren irgend ein Bewegungszustand auf irgend welche Weise mitgetheilt wird, beginnt die Weiterleitung desselben und die Bildung der entsprechenden Welle. Im Moment, wo die Zuführung der Bewegung aufhört, hört ebenso plötzlich die Fortbildung der Welle auf, und pflanzt sich nun sozusagen die Ruhe von Theilchen zu Theilchen fort. Die Form des inzwischen gebildeten Wellenstückes hängt ab vom Functionszeichen  $f^1$ .

Verweilen wir nochmals bei dem bestimmten Beispiel der unendlich langen Mach'schen Cylinderreihe. Ich nenne

- 1) Bringt man mittelst einer äußeren Kraft den schweren Massenpunkt eines ideellen Pendels etwa nach dem Gesetze  $y = a \sin \frac{2\pi}{T} t$  auf eine gewisse Höhe, so beginnt dasselbe eine niemals aufhörende Reihe von Schwingungen. Ertheilt man dagegen einem Punkte eines idellen elastischen Mittels die nämliche Bewegung, so läuft dieselbe in der Gestalt einer Viertelwelle ununterbrochen weiter. In beiden Fällen also wird dem Princip der Erhaltung der Kraft genügt, nur ist es das eine Mal der nämliche Punkt, der eine unendliche Zeit lang schwingt, das andere Mal sind es fort und fort andere Punkte, auf die diese ewige Bewegung sich für eine endliche Zeit überträgt.

Die Punkte dieses Mittels machen aber nicht deshalb *einfache* Pendelschwingungen, weil von vornherein für jeden derselben die elastische Kraft  $\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = -k^2 y$  wäre, sondern weil eben eine pendelförmige Succession der Bewegungsimpulse von außen her gegeben ist. Man hat vielmehr allgemein:  $\partial^2 t \Sigma y = -\Sigma k^2 y$ .

irgend einen Cylinder den ersten und betrachte weiter die Oscillationen des  $p^{\text{ten}}$ . Macht derselbe in Folge Einwirkung einer spontanen Kraft in den auf einander folgenden Augenblicken:  $t, t + \Delta t, t + 2\Delta t, \dots$  die Excursionen:  $f(t), f(t + \Delta t), f(t + 2\Delta t) \dots$ , so werden dieselben successive an die Cylinder  $p + 1, p + 2, p + 3 \dots$  übergehen und werden sonach Theile einer Welle.

Da es nun gleichgültig ist, auf welche Weise dem Cylinder  $p$  die obige Reihenfolge von Excursionen zugeführt wird, so läßt sich z. B. auch so verfahren, dafs man dem Cylinder  $o$  mittelst spontaner Einwirkung zur Zeit

$$t - \frac{p\Delta x}{v}, \quad t + \Delta t - \frac{p\Delta x}{v}, \quad t + 2\Delta t - \frac{p\Delta x}{v} \dots$$

die Excursionen:

$$f(t), \quad f(t + \Delta t), \quad f(t + 2\Delta t) \dots$$

ertheilt. Sie alle treffen in richtiger Folge so beim Cylinder  $p$  ein, dafs derselbe zur Zeit  $t$  die beabsichtigten Schwingungen beginnt. Die von  $p$  gebildete Welle ist also mit der früheren identisch.

Oder auch bei Anwendung discontinuirlicher Momentan-  
stöße. Man giebt beliebigen Cylindern in bestimmten Augenblicken bestimmte Excursionen, so dafs sich etwa entsprechen:

No. des Cylinders	Excursion	Zeit
0	$f(t)$	$t - \frac{p\Delta x}{v}$
$m_1$	$f(t + \Delta t)$	$t - \frac{(p - m_1)\Delta x}{v} + \Delta t$
$m_2$	$f(t + 2\Delta t)$	$t - \frac{(p - m_2)\Delta x}{v} + 2\Delta t$
$m_n$	$f(t + n\Delta t)$	$t - \frac{(p - m_n)\Delta x}{v} + n\Delta t$

Auch jetzt treffen die Excursionen in richtiger Folge bei  $p$  ein, und die von  $p$  weitergehende Welle hat wiederum dieselbe Form.

Der hier betrachtete Vorgang ist nun kein anderer als derjenige, der in continuirlicher Form in Luft oder Aether bei Bewegung von Ton- oder Lichtquelle vor sich geht.

7. Es sey  $y = f(t)$  die Excursion der Quelle zur Zeit  $t$ , sey ferner  $\pm g$  die Geschwindigkeit ihrer Translation und  $\pm v$  die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der einzelnen Erschütterung. Zur Zeit  $0$  mögen die Ausschläge beginnen, und es sey  $y_0 = f(0)$ . Ich zähle die Abscissen von demjenigen Punkte an, in dem sich die Quelle in diesem Augenblick befindet, so dafs also  $x_0 = 0$ .

In Folge der Spontanität ihrer Schwingungen ist die Excursion der Quelle am Ende des Zeittheilchens  $\Delta t$  zu  $y_1 = f(\Delta t)$  geworden, und die zugehörige Abscisse sey  $x_1 = g\Delta t$ . Inzwischen ist die frühere Erschütterung mit der Geschwindigkeit  $v$  um  $v\Delta t$  vorangeschritten, so dafs also  $x_0 = v\Delta t$  geworden.

Am Ende der Zeit  $2\Delta t$  hat die Quelle die Excursion  $y_2 = f(2\Delta t)$ , und die dieser Excursion entsprechende Abscisse ist  $x_2 = 2g\Delta t$ . Mittlerweile ist die Excursion  $y_1$  mit der Geschwindigkeit  $v$  fortgewandert, so dafs  $x_1 = (v+g)\Delta t$  geworden, und aus demselben Grunde befindet sich die Excursion  $y_0$  in einem Punkte mit der Abscisse  $x_0 = 2v\Delta t$ .

Kurz, es entsprechen sich in den auf einander folgenden Augenblicken die nachstehenden Excursionen und Abscissen

$$\begin{array}{llll}
 t & y_0 = f(0) & y_1 = f(\Delta t) & y_2 = f(2\Delta t) \\
 0 & x_0 = 0 & & y_3 = f(3\Delta t) \\
 \Delta t & = v \Delta t & x_1 = g \Delta t & \\
 2\Delta t & = 2v \Delta t & = (v + g) \Delta t & x_2 = 2g \Delta t \\
 3\Delta t & = 3v \Delta t & = (2v + g) \Delta t & = (v + 2g) \Delta t \\
 \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\
 n \Delta t & = nv \Delta t & = [(n-1)x + g] \Delta t & = [(n-2)v + 2g] \Delta t \\
 & & & x_3 = 3g \Delta t \\
 & & & = [(n-3)v + 3g] \Delta t
 \end{array}$$

Man hat daher allgemein für die Excursion  $y_r$ :

$$t = n \Delta t, \quad y_r = f(p \Delta t), \quad x_r = [(n-p)v + pg] \Delta t.$$

Und wenn man  $\Delta t$  durch  $\frac{t}{n}$  ersetzt:

$$\begin{aligned}
 y &= f\left(\frac{p}{n}t\right) \\
 x &= vt \left[1 - \frac{p}{n} \left(1 - \frac{g}{v}\right)\right]
 \end{aligned}$$

Die Elimination von  $\frac{p}{n}$  aus beiden Gleichungen giebt dann zwischen  $y$  und  $x$  die folgende Relation:

$$y = f\left(\frac{t - \frac{x}{v}}{1 - \frac{g}{v}}\right) = f\left(\frac{vt - x}{v - g}\right) \quad (5)$$

als Gleichung der erzeugten Welle.

Ist insbesondere das Schwingungsgesetz der bewegten spontanen Quelle das pendelartig einfache, so dafs also für sie:

$$y = a \sin \frac{2\pi}{T} t,$$

so erzeugt sie eine Welle von der Form:

$$y = a \sin \frac{2\pi}{T} \frac{vt - x}{v - g}. \quad (5b)$$

Setzt man zur Abkürzung:

$$\frac{v - g}{v} T = T_1, \quad (v - g) T = \lambda_1, \quad (6)$$

so schreibt sich:

$$y = a \sin 2\pi \left( \frac{t}{T_1} - \frac{x}{\lambda_1} \right).$$

Diese Gleichung repräsentirt eine Sinussoide mit doppelter Periodicität, es ist  $T_1$  die Schwingungsdauer und  $\lambda_1$  die Länge der gebildeten Welle. Da die Lichtquelle im Zustand der Ruhe die Wellenlänge  $\lambda = vT$  erzeugt, so leitet man ab:

$$\frac{T_1}{T} = \frac{\lambda_1}{\lambda},$$

es folgt also, dafs Schwingungsdauer und Wellenlänge, ganz entsprechend dem Doppler'schen Princip, im gleichen Verhältnifs verkürzt sind.

Es genügt übrigens ein viel einfacheres Raisonement, um zum nämlichen Ziele zu gelangen. Zunächst ist klar, dafs bei der Bildung der Welle an die Stelle von  $\frac{\lambda}{2}$  eine Strecke:

$$\frac{\lambda}{2} - g \frac{T}{2} = \frac{\lambda_1}{2}$$

tritt, und dafs sonach  $\lambda_1 = (v - g) T$ . Die Form der Welle ferner bleibt vermöge der von ihr gegebenen Definition constant. Und da jedes Theilchen des Mittels während des Durchgangs einer Welle eine vollständige Oscillation macht, so ergiebt sich, wenn die Geschwindigkeit einer Erschütterung, also auch die der Welle,  $= v$  ist, für die Schwingungsdauer

$$T_1 = \frac{\lambda_1}{v} = \frac{v - g}{v} T.$$

8. Vorstehenden Entwicklungen zufolge ist die von Klinkerfues erhaltene abweichende Gleichung (1 b) sammt den für sie beigebrachten Beweisen unrichtig.

Wenn insbesondere behauptet wird, dafs die Doppler'sche Annahme der Bedingung, dafs für denjenigen Punkt des Mittels, der von der Quelle gerade passiert wird, die Elongation desselben der Elongation der Quelle gleich seyn mufs, nicht entspreche, so ist das irrig. In der That geht die Gleichung der Welle:

$$y = f\left(\frac{vt - x}{v - g}\right)$$

für den Punkt  $x = gt$  über in die Gleichung der Spontanschwingungen der Quelle  $y = f(t)$ . — Wird obiger Bruch nach Potenzen von  $\frac{g}{v}$  entwickelt, so schreibt sich z. B. für pendelartige Schwingungen angenähert:

$$y = a \sin \frac{2\pi}{\lambda} \left[ (v + g) \left( t - \frac{x}{v} \right) \right].$$

Diese Gleichung entspricht der genannten Bedingung schon nicht mehr strenge. Verlegt man noch den Coordinatenanfangspunkt und nennt die Abscisse der Quelle zur Zeit 0  $X$  statt 0, so tritt an die Stelle von  $x$   $x - X$ ; aber man darf dafür nicht schreiben:

$$y = a \sin \frac{2\pi}{\lambda} \left[ (v + g) \left( t - \frac{x}{v} \right) + X \right].$$

9. Unsere Entwicklungen beruhen auf der Annahme, daß der Bruch  $\frac{g}{v}$  eine sehr kleine Größe sey. Ist das nicht der Fall, so können, wie bereits angedeutet wurde, bei der Bewegung von Ton- und Lichtquelle Momente auftreten, die eine unmittelbare Identificirung der Erscheinung mit dem analogen Vorgange auf der Mach'schen Maschine nicht mehr gestatten. Sieht man ab von dem Einfluß der Bewegung auf die Schwingungen der Quelle selbst, so bleibt noch zu beachten, daß die rasche Translation eine sich auf eine gewisse Entfernung hin erstreckende Dichtigkeitsänderung des Mittels hervorruft, und daß die Schwingungen sich zunächst an diese verdichtete, resp. verdünnte Umgebung übertragen. Die Theilchen innerhalb derselben haben eine Translationsgeschwindigkeit, die alle Zwischenstufen umfaßt zwischen  $g$  und  $0$ , und ebenso liegt ihre Dichtigkeit zwischen einem gewissen Maximal-, resp. Minimalwerth und  $1$ , so daß die entsprechende Fortpflanzungsgeschwindigkeit von  $v \pm v_1$  allmählig in  $v$  übergeht. Nun ist klar, daß unsere Betrachtungen ihre Gültigkeit behalten, wenn man sie in continuirlicher Weise auf jede unendlich dünne Schicht der genannten Umgebung überträgt. Und andererseits wird der Fehler, der durch die Vernachlässigung dieser Verhältnisse entsteht, immerhin ein geringer seyn.

10. Was nun zum Schluß die »nicht geringe Schwierigkeit« betrifft, auf die man nach Kl. hinsichtlich der Brechung der (durch die Bewegung der Lichtquelle modificirten) Farben stoßen soll, so existirt dieselbe nur für seine Theorie.

Nach der gewöhnlichen Wellenlehre verhält sich jeder Punkt eines Strahles den folgenden gegenüber als secundärer Erschütterungsmittelpunkt. So also auch ein Punkt der Gränzfläche zweier verschieden dichter Medien. Daraus (das Princip der Erhaltung der Schwingungsdauer fällt mit dieser Anschauung zusammen) resultiren dann sofort die bekannten Gleichungen:  $n = \frac{v}{v_1} = \frac{\lambda}{\lambda_1}$ .



Kl. freilich ist consequent genug, die in Rede stehende Vorstellung, die nach seiner Theorie für die Punkte desselben Mittels unrichtig ist, auch nicht für den Vorgang der Brechung zu adoptiren.

Es hatte ihn die Form seiner Gleichung:

$$y = a \sin \frac{2\pi}{\lambda} [(v + g)t - x]$$

in Verbindung mit den unter (II) genannten Gründen zu der Interpretation geführt, daß die Welle als ein gewisser »Integralwerth« mit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit  $v + g$  forttrübe. Dem entsprechend wird dann die Geschwindigkeit im zweiten Mittel  $= v' + g$  gesetzt und nun wird man plötzlich, ohne zu erfahren, wie sich denn der Uebergang vollzieht, mit der Relation:

$$n = \frac{v + g}{v' + g}$$

überrascht.

Kl. hat die angedeutete Modification des Brechungsgesetzes später als unwahrscheinlich aufgegeben. An ihre Stelle setzte er die unter (III) mitgetheilte periodische Modification der Amplitude und vermuthet nun, daß die Dauer dieser Periode  $(= \frac{\lambda}{g})$  für alle Medien gleich bleibt. Dem entsprechend wäre die Gleichung der Welle im zweiten Medium:

$$y = a_0 \cos \frac{2\pi g t}{\lambda} \sin \frac{2\pi}{\lambda'} (v' t - x) \\ + a_0 \sin \frac{2\pi g t}{\lambda} \cos \frac{2\pi}{\lambda'} (v' t - x).$$

Wird noch die Beziehung  $\frac{v}{v'} = \frac{\lambda}{\lambda'}$  berücksichtigt, so kommt:

$$y = a_0 \sin \frac{2\pi}{\lambda} (v' t + \frac{v'}{g} g t - x),$$

Daraus folgt für die Geschwindigkeit des Integralwerthes »Welle« im zweiten Medium  $v' + \frac{v'}{g} g$  und entsprechend dem früheren Schlusse:

$$n = \frac{v + g}{v' + \frac{v'}{v} g} = \frac{v'}{v}.$$

Nach dieser neuesten Ansicht wird der Brechungsindex der Welle dem Brechungsindex eines Momentanstoßes gleich, und so bleibt bei Translation der Lichtquelle die Brechung ungeändert. Schreibt man:

$$\frac{1}{n^2} = A + \frac{B}{\lambda'^2} + \dots,$$

und dehnt diese Unabhängigkeit von der Bewegung auf sämtliche Coëfficienten  $A, B \dots$  aus, so wird jede Lichtart, sofern ja auch ihre Wellenlänge  $\lambda'$  unbeeinflusst bleiben soll, im Spectrum ihre Stelle behalten. Nun ist es die Schwingungsdauer, welche die Empfindung der Farbe bestimmt; dieselbe ändert sich von  $T$  in  $\frac{v-g}{v} T$ . Sonach bewirkte die Translation der Lichtquelle, daß die Absorptionslinien ihres Spectrums sich in unveränderter Lage auf einem farbigen Hintergrunde zeigen müßten, der gegen sie selbst verschoben wäre.

Nach der gewöhnlichen Theorie sind selbstverständlich  $A$  und  $B$  constant; die Translation der Lichtquelle bewirkt eine Aenderung von Schwingungsdauer und Wellenlänge zugleich, und so hat man im Spectrum zwar auch die Farbe geändert, aber gleichzeitig mit solcher Brechung, daß die resultirende Farbe wieder mit ungeänderter Brechung zum Vorschein kommt; gegen diesen scheinbar unveränderten Hintergrund sind dann die Absorptionslinien verschoben.

Ob eine genaue, experimentelle Prüfung der beiderseitigen Resultate nothwendig geworden, darüber wird die Entscheidung wohl nicht schwer fallen. Eine Beleuchtung der theoretischen Ansichten schien aber wünschenswerth, da die Schlüsse von Klinkerfues schon mehrfach Anklang gefunden haben.

Bevor wir zu einer Verallgemeinerung des Doppler'schen Principes übergehen, ist zunächst eine erschöpfende Behandlung der Frage nach der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes in bewegten Mitteln voranzuschicken.

## VI. Ueber anomale Dispersion; von August Kundt.

(Dritte Mittheilung; die beiden ersten: Ann. Bd. 142 S. 163 u. Bd. 143 S. 259.)

In der zweiten Mittheilung über anomale Dispersion bin ich durch meine Versuche zu dem Schluß gekommen, daß außer der früher vermutheten Beziehung zwischen Dispersion und Oberflächenfarbe ein sehr enger Zusammenhang zwischen Dispersion und Absorption vorhanden ist.

Meine Versuche bewiesen:

1) Bei einer Reihe von Körpern, die die mittleren Strahlen des Spectrums stark reflectiren und gleichzeitig für diese Strahlen ein starkes Absorptionsvermögen haben, nimmt die Brechung, wenn man sich von Seite der größeren Wellenlängen (in Luft) dem Absorptionsstreifen nähert, außerordentlich schnell zu; nähert man sich von Seite der kürzeren Wellenlängen (in Luft) dem Absorptionsstreifen, so nimmt die Brechung außerordentlich schnell ab, und zwar so, daß Strahlen von größerer Wellenlänge (in Luft) stärker abgelenkt sind, als Strahlen kleinerer.

2) Bei denjenigen Medien, die mehrere scharfe und starke Absorptionsbanden zeigen, findet an den Grenzen jedes Absorptionsstreifens eine Brechungsanomalie statt, und zwar die eben erläuterte, d. h. geht man vom rothen Ende des Spectrums aus, so nimmt der Brechungsexponent mit Annäherung an einen Absorptionsstreifen stark zu und ist hinter demselben merklich kleiner.

3) Eine Anzahl von Körpern, die das Spectrum vom blauen Ende her absorbiren, zeigen eine ganz auffällige Zunahme des Brechungsexponenten vom Roth zum Gelb.

Bei der Fortsetzung meiner Versuche ist es mir gelungen, einige weitere Thatsachen festzustellen, die für die anomale Dispersion von Wichtigkeit sind. Diese dritte Mittheilung enthält einen kurzen Bericht über dieselben

nebst e  
method  
Mei  
Körper  
banden  
zu vern

Die  
verschä  
zu erw  
tung zu  
aus Mü  
in Folg  
energisc  
ich aus  
der Nä  
sionsan  
chend s  
die ich  
dem Sc  
daher e  
glas mö  
nen Ve  
Kohlent  
zen bla  
in klein  
ren zeig  
den, mu  
zu polir  
an der  
mit Car

Sie v  
kelste i  
wenn d  
selbe hi  
vom Ro  
zwischen

Poggend

nebst einigen weiteren Bemerkungen über die Beobachtungsmethode.

Mein Hauptaugenmerk war darauf gerichtet einen *festen* Körper zu finden, der möglichst energische Absorptionsbanden zeigt, ohne doch eine merkliche Oberflächenfarbe zu verrathen, und an ihm die Dispersion zu untersuchen.

Die Krystalle von schwefelsaurem Didym, die ich mir verschaffen konnte, bei denen vielleicht zuerst ein Resultat zu erwarten gewesen wäre, waren für genaue Beobachtung zu unklar; Didymglas, welches ich von Hrn. Merz aus München erhielt, absorbirte zu wenig. Ich versuchte in Folge dessen blaues Kobaltglas, welches bekanntlich energische Absorptionsstreifen zeigt. Einige Prismen, die ich aus gewöhnlichem Kobaltglas schliiff, verriethen wohl in der Nähe der Absorptionsbanden Andeutungen von Dispersionsanomalien; letztere schienen mir indessen nicht hinreichend stark und beweisend. Verschiedene Stückchen Smalte, die ich erhalten konnte und untersuchte, erwiesen sich nach dem Schleifen als zu blasig und schlierig. Ich versuchte daher ein durch Cobalt sehr intensiv blau gefärbtes Boraxglas möglichst schlierenfrei herzustellen. Nach verschiedenen Versuchen gelang es durch anhaltendes Schmelzen im Kohlenfeuer in hessischen Tiegeln und öfteres Umschmelzen blaues Boraxglas zu erhalten, das nach dem Schleifen in kleinen Stückchen keine störenden Blasen und Schlieren zeigte. Die Prismen, die aus demselben geschliffen wurden, mußten, da ich nicht im Stande war sie hinreichend zu poliren und überdies das Boraxglas nach kurzer Zeit an der Oberfläche matt wird, zwischen ebene Glasplatten mit Canadabalsam gekittet werden.

Sie waren sehr viel intensiver blau gefärbt als das dunkelste im Handel vorkommende Kobaltglas, und zeigten, wenn das Licht nahe der Schneide des Prismas durch dasselbe hindurchging, einen ganz schwarzen Absorptionsstreif vom Roth bis ans Grün heran, und einen schwächeren, etwa zwischen Grün und Blau.

An diesen Prismen wurde nun ganz deutlich und evident anomale Dispersion wahrgenommen und zwar genau die oben unter 2 angegebene.

*Wir haben also in dem intensiv gefärbten Kobaltglas einen festen Körper ohne Doppelbrechung, ohne Dichroismus, und ohne merkliche Oberflächenfarbe, der anomale Dispersion zeigt, und zwar eine solche die in der unter 2 erläuterten Weise in innigster Beziehung zu den Absorptionserscheinungen des Körpers steht.*

Bei näherer Untersuchung, die auszuführen mir bisher die Zeit mangelte, dürfte sich allerdings wohl ergeben, daß das Kobaltglas (und ebenso alle anderen energisch absorbirenden Medien) eine Oberflächenfarbe hat, indem die Strahlen die sehr stark absorbirt, auch gut reflectirt werden.

Didymoxyd in hinreichender Menge mit Borax zusammen zu schmelzen gelang mir bisher nicht; ich zweifle aber durchaus nicht, daß Didymglas, geeignet dargestellt, auch anomale Dispersion zeigen wird.

Sodann habe ich mehrfach die Lösungen von Chromalaun, salpetersaurem Cobaltoxyd, oxalsaurem Cobaltoxyd-Ammoniak und oxalsaurem Cobaltoxyd-Kali untersucht.

Dieselben wurden nach der in meiner zweiten Mittheilung erläuterten Methode der gekreuzten Prismen untersucht; ich konnte indessen nur bei den beiden letzten Medien mit Deutlichkeit Knickungen im Spectrum erkennen. Indessen ist auch die Absorptionsenergie der genannten Körper selbst in concentrirten Lösungen außerordentlich viel geringer als diejenige der Körper mit anomaler Dispersion.

Ferner habe ich mit einem neuen von Hrn. Steinheil in München erhaltenen Hohlprisma die Dispersion des übermangansauren Kalis wiederholt untersucht. Ich habe in meiner zweiten Mittheilung angegeben, daß ich bei den einzelnen durch die fünf Absorptionsstreifen im Grün getrennten hellen Parthien Nichts deutlich, bezüglich der anomalen Dispersion, erkennen konnte, und nur eine treppenförmige verwischte Knickung des Spectrums sah. Die Untersuchung mit dem neuen vollkommeneren Hohlprisma hat ergeben, daß

wirkliche  
tionsbä  
ist.

End  
ich ber  
linerbl  
suchen  
nen lie  
die Ob  
von de  
Rücks  
von Be  
halb b  
Umkeh  
birt n  
und vi  
fserste  
Brech  
Zeitlan  
anzust  
bestätig

Du  
also, m  
aufgef  
meiner  
zu könn

Nim  
Strahle  
Schwin  
Schwin  
für ein  
gungsz  
mit ab  
stark  
Theil  
gungsz

wirklich an den Gränzen eines jeden der dunklen Absorptionsbänder die betreffende Dispersionsanomalie vorhanden ist.

Endlich bedarf noch ein Körper der Erwähnung, den ich bereits gleich Anfangs untersucht hatte, nämlich das Berlinerblau in Oxalsäure gelöst gab mir bei den ersten Versuchen, die nur eine völlige Umkehr des Spectrums erkennen ließen, durchaus keine anomale Dispersion, obgleich die Oberflächenfarbe desselben dem Ansehen nach nicht sehr von der des Indigcarmin verschieden ist. Nimmt man aber Rücksicht auf die Absorption des Lichtes in einer Lösung von Berlinerblau in Oxalsäure, so ist sofort ersichtlich, weshalb bei demselben selbst in größter Concentration keine Umkehr des Spectrums eintreten kann. Die Lösung absorbirt nämlich die beiden Enden des Spectrums, das rothe und violette. Man hat also (cf. oben 2 und 3) für die äussersten durchgehenden grünen Strahlen einen sehr kleinen Brechungsexponenten, der sehr schnell zunimmt, dann eine Zeitlang langsam wächst, um gegen das Violett hin schnell anzusteigen. Die Untersuchung mit gekreuzten Prismen bestätigte dies vollkommen.

Durch die Gesamtheit meiner Versuche scheint mir also, nachdem auch beim Kobaltglas anomale Dispersion aufgefunden ist, der folgende Satz in den ich die Resultate meiner zweiten Mittheilung am kürzesten zusammenfassen zu können glaube: bewiesen:

*Nimmt bei einem festen oder flüssigen Medium für eine Strahlenparthie der Absorptionscoefficient mit zunehmender Schwingungszahl stark zu, so wächst mit zunehmender Schwingungszahl auch der Brechungsexponent sehr stark; für eine Strahlenparthie für die mit abnehmender Schwingungszahl der Absorptionscoefficient stark zunimmt, nimmt mit abnehmender Schwingungszahl der Brechungsexponent stark ab, und zwar bei starker Absorption so, daß ein Theil der ersteren Strahlenparthie (von kleinerer Schwingungszahl) stets stärker abgelenkt ist als ein Theil der*



*Strahlen der zweiten Parthie (von gröfserer Schwingungszahl). Diese Anomalie kann so weit gehen, dafs von zwei sichtbaren Strahlenparthien die durch sehr stark absorbirte Strahlen von einander getrennt sind, diejenige von gröfserer Schwingungszahl überhaupt weniger gebrochen wird, als die ganze Parthie kleinerer Schwingungszahl.*

Die Versuche erstrecken sich nur auf leuchtende Strahlen, es ist aber gar kein Grund zu der Annahme vorhanden, dafs der obige Satz sich nicht auch auf die ultrarothten und ultraviolethen Strahlen erstrecken sollte. Dafs dasselbe Gesetz nicht blofs für feste Körper und Flüssigkeiten, sondern auch für Gase gilt, scheint nach der Beobachtung von Le Roux, der zuerst 1862 beim Joddampf anomale Dispersion auffand, wahrscheinlich. Ob es aber jemals gelingen wird, die Brechungsanomalie an jedem der einzelnen Absorptionsstreifen der Gase und glühenden Dämpfe, von denen einzelne eine so grofse Anzahl von sehr schmalen Absorptionsstreifen zeigen, nachzuweisen, mufs dahingestellt bleiben.

Wenngleich ich meine Untersuchungsmethode der anomalen Dispersion bereits in der zweiten Mittheilung beschrieben habe, füge ich hier einige durch Figuren erläuterte Bemerkungen über dieselbe hinzu. Vielleicht wird dadurch die Wiederholung dem einen oder anderen Experimentator erleichtert.

Man denke sich den Spalt eines Spectralapparates auf einen Punkt reducirt, so dafs aus dem Objectiv des Spaltrohrs ein dünnes Bündel Sonnenstrahlen austritt; es gehe dasselbe durch ein Beugungsgitter und das Beobachtungsfernrohr sey auf das eine erste Beugungsspectrum eingestellt, so dafs man also im Fernrohr ein lineares Spectrum sieht. Diese farbige Linie stellt gewissermafsen eine Abscissenaxe dar, auf der die Farben in einem bestimmten Mafsstabe bezüglich ihrer Wellenlängen oder ihrer reciproken Schwingungszahlen als Abscissen aufgetragen sind. In jedem Punkt hat man einen Strahl von bestimmter Schwin-

gungszahl  
auf der  
der Sch

Wi  
vermö  
jedem  
aufgetr  
Prisma  
Wir w  
Körper  
contin

Exp  
wirklich  
gitter u  
Prisma  
Kante  
gitters  
achtend  
BH dar  
ches m  
erblickt  
ler bre  
entwed  
haben k  
in der

wird a  
davon  
lenkun  
Bei alle  
die Cur  
mit zun  
also mi  
exponen

And  
girende  
curves  
Cyanin



gungszahl und es giebt ein Fortschreiten um gleiche Stücke auf der Abscissenaxe ein gleiches Fortschreiten bezüglich der Schwingungszahlen an.

Will man nun einen Ueberblick über das Dispersionsvermögen einer Substanz haben, so braucht man nur über jedem Punkt der Abscissenaxe als Ordinate die Ablenkung aufgetragen zu denken, die der betreffende Strahl durch ein Prisma von bestimmtem Winkel aus der Substanz erleidet. Wir würden dann bei den gewöhnlichen durchsichtigen Körpern eine vom Violett zum Roth in irgend einer Weise continuirlich abfallende Curve erhalten.

Experimentell wird man dies am einfachsten so verwirklichen, daß man in den Gang der durch das Beugungsgitter und Fernrohr gehenden Lichtstrahlen irgend wo ein Prisma der betreffenden Substanz so einschaltet, daß die Kante des Prismas senkrecht zu den Ritzen des Beugungsgitters steht. Sei z. B. (Fig. 1 Taf. III) der durch das beobachtende Fernrohr ohne Beugungsgitter gesehene Punkt  $O$ ;  $BH$  das erste Beugungsspectrum auf der einen Seite, welches man durch ein Gitter mit horizontalen Spalten sieht, so erblickt man nach Einschaltung eines Glasprismas mit vertikaler brechender Kante ein lineares schräges Spectrum, welches entweder die Form  $bh$  in Fig. 1 oder  $b'N$  in Fig. 2 Taf. III haben kann, oder auch eine gerade Linie oder eine Curve, die in der Mitte einen Wendepunkt hat, seyn könnte. Man wird aus dem Anblick der Curve sofort eine Anschauung davon bekommen, wie mit den Schwingungszahlen die Ablenkungen und damit die Brechungsexponenten zunehmen. Bei allen durchsichtigen Medien wird man stets finden, daß die Curve, welche das Spectrum bildet, derartig ist, daß mit zunehmenden Abscissen die Ordinaten abnehmen, d. h. also mit abnehmender Schwingungszahl auch der Brechungsexponent abnimmt.

Anders gestaltet sich die Sache bei den anomal dispergirenden Substanzen. Die »Ablenkungs-« oder »Dispersionscurve« hat bei einer stark concentrirten Lösung von Cyanin, welches in ein Hohlprisma gefüllt ist, die Form

die in Fig. 3 Taf. II gezeichnet ist. Die Curve besteht aus zwei getrennten Aesten *ab* und *cd*; der mittlere Theil der Strahlen ist absorbiert, und man sieht nun aus der Curve sofort, dass der Theil *ab*, der Strahlen größerer Schwingungsdauer zugehört, stärker abgelenkt ist als der blau und violette Theil *cd*. Außerdem erkennt man sofort, dass die Dispersionscurve dem oben S. 128 ausgesprochenen Gesetz entspricht.

Statt eines Beugungsgitters kann man nun auch ein normal dispergirendes Prisma anwenden, was für Vorversuche nützlich ist, da man größere Helligkeit hat; man muss dann nur immer im Auge behalten, dass auf der Abscissenaxe, in der die Farben durch das normal dispergirende Prisma angeordnet sind, gleichen Stücken nicht gleiche Differenzen in den Schwingungszahlen entsprechen.

Für die Beobachtungen selbst ist es indessen nicht vortheilhaft eine punktförmige Lichtquelle anzuwenden, sondern einen kurzen Spalt, da die Fraunhofer'schen Linien alsdann im Spectrum deutlicher gesehen werden. Der Spalt kann entweder parallel zu den Ritzen des Beugungsgitters oder senkrecht zu denselben stehen. Im ersten Fall würde man statt der Dispersionscurve in Fig. 1, die Fig. 4 haben; im zweiten Fall Fig. 5, wo die Fraunhofer'schen Linien durch Buchstaben angedeutet sind. Beim Cyanin erhält man im ersten Fall eine Erscheinung wie Fig. 6, im zweiten wie Fig. 7. Ich habe bei meinen Versuchen den Spalt gewöhnlich, wie ich es in meiner zweiten Mittheilung angab, parallel zu den Beugungsspalten, und also senkrecht zur Kante des anomalen Prismas gestellt. Ein wesentlicher Unterschied ist zwischen beiden Beobachtungsmethoden nicht; zuweilen ist es aber vortheilhaft, besonders wenn es sich um geringe Spuren anomaler Dispersion handelt, den Spalt in beide Lagen zu bringen. Ist der Spalt parallel der Kante des anomalen Prismas, so sieht man, wenn man vertikal herunter geht, gleich welche Farben über einander fallen, wenn man einzig und allein das anomale Prisma benutzt.

In  
einer z  
Kali g  
chen I  
nung  
sind.  
curven

Die  
Messun  
statt d  
20° br

Die  
Unters  
mit Er  
seyn, v  
Brechu  
Strahle

Be  
anwen  
kel au  
Steeg  
von H  
structi

Ich  
die Er  
legt zu  
seyn v  
lenkun  
Medien  
digung  
meter  
ginnen  
V

Als  
ben w

In den Fig. 8 und 9 Taf. III habe ich noch die Spectren einer ziemlich concentrirten Lösung von übermangansaurem Kali gezeichnet, und in Fig. 10 das Spectrum einer schwachen Lösung desselben Körpers, bei der man die Erscheinung sieht, wenn mehrere Absorptionsstreifen vorhanden sind. Fig. 11 und Fig. 12 zeigen endlich die Ablenkungscurven des mit Cobalt gefärbten Boraxglases.

Die Zeichnungen sind nach dem bloßen Anblick, ohne Messungen gemacht, und zwar Fig. 6, 7, 11 und 12, indem statt des Beugungsgitters ein Crownglasprisma von etwa  $20^\circ$  brechendem Winkel benutzt wurde.

Die beschriebene Methode eignet sich nicht bloß zur Untersuchung der anomalen Dispersion, sondern wird auch mit Erfolg für die ganz durchsichtigen Körper anzuwenden seyn, um festzustellen, ob auch ein Zusammenhang zwischen Brechung und Absorption der ultrarothten und ultravioletten Strahlen erkenntlich ist.

Bemerken will ich noch, daß die Hohlprismen, die ich anwendete, zwei Prismen waren von  $25^\circ$  brechendem Winkel aus geschliffenen Glasplatten zusammengekittet von Hrn. Steeg in Homburg; und ein sehr vorzügliches Hohlprisma von Hrn. Steinheil in München angefertigt, dessen Construction ich später beschreiben werde.

Ich glaube die Versuche jetzt so weit gefördert, und die Erscheinungen um die es sich handelt, so weit klar gelegt zu haben, daß es zunächst Aufgabe des Experimentes seyn wird, mit der oben angegebenen Methode die »Ablenkungs-« oder »Dispersionscurven« für eine Reihe von Medien durch Messung scharf zu bestimmen. Nach Beendigung einiger Aenderungen, die dazu an meinem Goniometer vorzunehmen sind, werde ich diese Untersuchung beginnen.

Würzburg, den 4. August 1871.

#### Nachschrift.

Als das Obenstehende bereits für den Druck geschrieben war, erhielt ich das 6. Heft von Pogg. Ann. 1871,

welches außer einem Abdruck meiner zweiten Mittheilung aus den *Verhandlungen der Würzburger physikalisch-medizinischen Gesellschaft* noch mehrere Abhandlungen über anomale Dispersion enthält, die mich veranlassen, dem Obigen einige Worte nachzutragen.

In jenem Heft der *Annalen* ist noch einmal die Notiz des Hrn. v. Lang über anomale Dispersion spitzer Prismen aus den Berichten der Wiener Akademie abgedruckt. Der Einwand den Hr. v. Lang meinen Beobachtungen, wenigstens der Interpretation derselben macht, ist bereits im Anfang meiner zweiten Mittheilung erwähnt und kurz widerlegt. Ich glaube, der ganze Inhalt meiner zweiten Mittheilung liefert einen so vollständigen Beweis, daß es, auch wenn die Chromasie des Auges oder des Beobachtungsfernrohrs völlig außer Spiel fällt, anomale Dispersion giebt, daß es einer weiteren Widerlegung nicht bedarf. Hr. v. Lang wird sich bei ferneren Versuchen bald von der Richtigkeit meiner Angaben überzeugen.

Die Beobachtungsmethode des Hrn. Soret habe ich später im Verlauf der Versuche mehrfach angewandt, und gleiche Resultate wie Hr. Soret erhalten.

Die in der Nachschrift zu der Abhandlung des Hrn. Christiansen aufgeworfene Frage, ob man es bei den von mir in meiner ersten Mittheilung genannten Körpern, die nach meinen Beobachtungen anomale Dispersion haben, lediglich mit einer Umkehr des Spectrums zu thun habe, oder mit Ausbreitung und Verschiebung einzelner Theile desselben, wie sie beim Fuchsin nach Hrn. Christiansen's Beobachtungen stattfinden, ist ebenfalls durch die in meiner zweiten Mittheilung angegebenen Methode der gekreuzten Prismen vollständig erledigt.

Aufs Höchste interessirte mich, wie begreiflich, die Abhandlung des Hrn. Sellmeier. Die theoretischen Ansichten des Hrn. Sellmeier sind in so vollständiger Uebereinstimmung mit meinen Versuchen, daß es mir höchst wünschenswerth erscheint, eine baldige Entwicklung und einen Beweis dieser Anschauungen zu erhalten. Auch ich habe

mir g  
hange  
wie H  
sichtig  
Strahl  
meine  
Verha  
zu W  
um z  
auch

VII.  
ol

(Aus

Im J  
leicht  
Herst  
in de  
beim  
bis z  
die  
dert  
thode

1) N  
da  
3.  
de  
O  
als  
un  
f.

mir gewisse Vorstellungen über die Ursache des Zusammenhanges zwischen Dispersion und Absorption gemacht, und wie Hr. Sellmeier diesen Zusammenhang bei den durchsichtigen Körpern für die ultrarothten und ultravioletten Strahlen nachzuweisen gesucht. Ich liefs indeß, nachdem meine zweite Mittheilung bereits Anfangs Juni d. J. in den Verhandlungen der medicinisch-physikalischen Gesellschaft zu Würzburg gedruckt war, diese Untersuchungen fallen, um zunächst das Vorhandenseyn der anomalen Dispersion auch in einem festen Körper nachzuweisen.

Brückenau, den 29. August 1871.

## VII. *Methode zur Füllung von Barometerröhren ohne Auskochen und ohne Gefahr des Zerspringens; von H. Wild.*

(Aus den Abhandl. d. Petersburger Akad. vom Hrn. Verfasser mitgetheilt.)

Im Jahre 1857 hat Taupenot<sup>1)</sup> eine neue Methode zur leichtern Füllung von Barometerröhren angegeben. Durch Herstellung nämlich eines Vacuums über dem Quecksilber in der Barometerröhre erleichterte er das Sieden desselben beim Auskochen des Rohres der Art, daß die ganze Röhre bis zu ihrem oberen Ende ausgekocht werden konnte und die Gefahr des Springens des Rohres bedeutend vermindert wurde. Es ist mir nicht bekannt, inwiefern diese Methode in der Praxis Eingang gefunden und ob sie sich da-

- 1) *Note sur la construction du baromètre et l'ébullition du mercure dans le vide par M. Taupenot. Ann. de Chimie et de Physique, 3. sér. t. 49, p. 91.* — [Schon vor ihm hat Welsh bei Construction des größten, 1,1 Zoll engl. im Durchmesser haltenden Barometers des Observatoriums zu Kew in sofern ein analoges Verfahren angewandt, als er die Röhre vor dem Einfüllen des Quecksilbers durch Auspumpen und Erhitzen möglichst von Luft befreit. Siehe *Philosoph Transact. f. 1856, p. 507. (P.)*].

bei bewährt hat; ich glaube aber, daß die nachfolgende auf dasselbe Princip sich stützende Methode sich hiezu besser eignen dürfte. Seit 10 Jahren nämlich habe ich mich derselben zur Füllung einer großen Zahl von Barometerröhren der verschiedensten Gestalt und Dimensionen bedient, ohne daß mir dabei auch nur ein Mal eine Röhre gesprungen oder überhaupt die ganze Operation mißglückt wäre. Da die Barometerröhre überdies für diese Art der Füllung nicht besonderer Ansätze etc. bedarf, sondern unmittelbar in der Gestalt verwendet werden kann, in welcher sie schließlicly verbleiben soll, endlich diese Methode ihrer Sicherheit und Einfachheit halber auch leicht auf Reisen practicirt werden kann, so hielt ich es für nützlich, dieselbe hier gerade mit Bezug auf unsere (russische) Landesverhältnisse zu veröffentlichen.

Eine kugelförmige doppelt tubulirte Vorlage wird einerseits durch ein kurzes Stück ungeschwefelten Kautschukrohres mit der zu füllenden Barometerröhre, andererseits durch Kautschukröhren mit einer Trockenröhre und weiterhin mit einer Luftpumpe verbunden. Die letztern Kautschukröhren sind durch eingelegte Drahtspiralen gegen das Zusammendrücken durch den äußern Luftdruck zu schützen. Darauf wird der ganze Apparat: Trockenröhre, Vorlage und Barometerrohr evacuirt. Läßt man hierauf von der Luftpumpe her wieder Luft einströmen, so muß diese dabei die Trockenröhre passiren, so daß zur Vorlage und zum Barometerrohr nur trockene Luft gelangt. Wiederholt man dies einige Male, so werden die letzten Spuren von Feuchtigkeit entfernt. In die so getrocknete Vorlage bringt man die nöthige Menge chemisch reinen Quecksilbers zur Füllung der Barometerröhre, verschließt wieder und evacuirt mehrmals nach einander, um die dabei allenfalls mit eingedrungene Feuchtigkeit wieder zu entfernen. Die Vorlage wird darauf auf einem Dreifuß mit Drahtnetz erwärmt, bis das Quecksilber eben ins Kochen geräth, was im leeren Raum, wie schon Taupenot gezeigt hat, schon bei ungefähr 300° C. und ohne Stößen erfolgt. Nachdem

man  
Barom  
Quec  
gosse  
an de  
silber  
röhre  
gesch  
den,  
gege  
wiede  
rome  
füllt  
dung  
Kaut  
rome  
über  
Gefä  
berei

I  
wie i  
A re  
luftp  
C de  
mitte  
Kaut  
verbu

I  
beme  
nufsg  
was  
troch  
sche  
Mitro  
eben  
lage  
verhi



man hierauf mit derselben oder einer zweiten Lampe die Barometerröhre noch etwas erwärmt hat, wird das heisse Quecksilber durch Neigen der Vorlage in die letztere gegossen. Damit sich hiebei nicht Blasen verdünnter Luft an den Wänden der Röhre fangen, ist es gut, das Quecksilber langsam und bei schwacher Neigung der Barometerröhre einlaufen zu lassen. Sollte das erstere trotz dessen geschehen, so kann die Blase leicht dadurch entfernt werden, daß man das Quecksilber bis zur betreffenden Stelle gegen die Vorlage zurücklaufen läßt und dann die Röhre wieder langsam aufrichtet. In dieser Weise wird die Barometerröhre bis über ihr Ende hinaus mit Quecksilber gefüllt und darauf mit der Kautschukröhre von der Verbindungsröhre mit der Vorlage abgezogen. Man läßt in der Kautschukröhre Quecksilber, damit beim Erkalten die Barometerröhre gefüllt bleibe und entfernt die erstere mit dem überflüssigen Quecksilber erst, wenn man die Röhre in ihr Gefäß einsetzen will oder bei Heberbarometern die Röhre bereits aufgerichtet hat.

Die Figur 1 Taf. II stellt den bezüglichen Apparat dar, wie ich ihn für die Anwendung auf Reisen aufgestellt habe. *A* repräsentirt eine auf dem Tisch festzuschraubende Handluftpumpe, *B* die mit Chlorcalcium gefüllte Trockenröhre, *C* den Quecksilberbehälter, der auf dem Dreifuße *D* vermittelst der Spirituslampe *E* erhitzt wird und durch die Kautschukröhre *H* mit dem zu füllenden Barometerrohr *K* verbunden ist.

In Betreff der einzelnen Theile ist noch Folgendes zu bemerken. Die *Trockenröhre* habe ich stets mit etwa haselnußgroßen Stücken geschmolzenen Chlorcalciums angefüllt, was bei langsamem Hindurchströmen der Luft zur Austrocknung desselben genügend erschien. Baumwollenblüschchen zu Anfang und zu Ende des Rohres verhindern das Mitreißen von Staub beim Durchströmen der Luft. Um ebenso eine Verunreinigung des Quecksilbers in der Vorlage und weiterhin in der Röhre durch Schwefelstaub zu verhindern, ist es rathlich, wenigstens zwischen Trocken-



röhre und Vorlage unvulkanisirte Kautschukröhren zu verwenden; auf alle Fälle aber darf das Stück *H* nur aus solchen bestehen.

Die *Reinigung der Vorlage und der Barometerröhre* geschieht am besten in folgender Weise. Man gießt in das eine dieser Gefäße einige Kubikcentimeter concentrirte Schwefelsäure, läßt dieselben unter schwachem Erwärmen über einer Gas- oder Spirituslampe alle Wandtheile berühren und spült sodann mit destillirtem Wasser (oder filtrirtem Regenwasser) gut aus, worauf man den Rest des Wassers durch eine kleine Menge eingebrachten Alkohols aufnehmen läßt. Die letzten Spuren des letzteren nach erfolgtem Ausgießen werden erst nach der Zusammensetzung des Apparates beim Austrocknen der Vorlage und Barometerröhre mittelst der Luftpumpe entfernt.

Der in der Zeichnung dargestellte Reiseapparat ist zur Füllung der Barometer unserer meteorologischen Stationen an Ort und Stelle bestimmt. Ein entsprechender Apparat ist Hrn. Carl v. Struve schon im Jahre 1869 für die Einrichtung meteorologischer Stationen in Turkestan mitgegeben worden; einen dritten habe ich Hrn. Dr. Fritsche, Director des meteorol.-magnetischen Observatoriums in Peking, geschickt.

#### Reinigung des Quecksilbers.

Mehrfach um Mittheilung des im Observatorium befolgten Verfahrens der Quecksilberreinigung angegangen, halte ich es für das Zweckmäßigste, dies an dieser Stelle im Anschluß an das obige zu thun. Unsere Methode ist im Wesentlichen die von Ulex angegebene, die wir unter allen als die schnellste und sicherste erkannt haben.

Man nehme etwa 1000 Gramm des zu reinigenden Quecksilbers und gieße es in eine etwa 2000 Gramm Wasser fassende Flasche; dann wäge man 30 Gramm Eisenchloridlösung, aus 1 Theil trockenen Eisenchlorids und 3 Theilen destillirten Wassers bestehend, ab, gieße selbige zum Quecksilber hinzu und schüttle die mit einem Korken verschlos-

sene  
ersch  
mehr  
löslich  
sung  
ben  
Flüssi  
zwein  
ser w  
Porce  
lansch  
allmäh  
ben i  
silber  
hält.  
mit ei  
und s  
dann  
pelten  
Entfer  
selbe  
holt,  
entfer  
serthe  
papier  
nes S  
man c  
oder  
Luftp  
ger S  
bersch  
stens  
silber  
chenes  
calcium  
in das  
getrock

sene Flasche kräftig, bis das Quecksilber so fein zertheilt erscheint, daß man mit bloßem Auge keine Kügelchen mehr erkennen kann. Nun wasche man die im Wasser löslichen Unreinigkeiten und die überschüssige Chloridlösung durch Schütteln mit gewöhnlichem Wasser in derselben Flasche aus, lasse abstehen, gieße die abgestandene Flüssigkeit vorsichtig ab, wiederhole diese Manipulation noch zweimal und schütte dann, nachdem das abgestandene Wasser wieder fortgegossen, den dünnen grauen Brei in eine Porcellanschale. Durch vorsichtiges Erwärmen der Porcellanschale auf einem Wasserbade wird die Quecksilbermasse allmählig trocken, worauf man aus derselben durch Zerreiben in einem Porcellanmörser den größten Theil des Quecksilbers in seinem gewöhnlichen Aggregatzustand wieder erhält. Dieses so erhaltene reine Quecksilber wird auf ein mit einer Nadel durchstochenes Schreibpapierfilter gebracht und so von den ihm anhängenden Pulvertheilen getrennt, dann in einer reinen geräumigen Flasche mit seinem doppelten Volumen destillirten Wassers geschüttelt, und nach Entfernung des Wassers, durch vorsichtiges Abgießen, dieselbe Manipulation noch zweimal oder so lange wiederholt, bis das Wasser ganz klar und rein bleibt. Sodann entfernt man die noch dem Quecksilber anhängenden Wassertheilchen durch Abtrocknen mit nicht faserndem Fließpapier und durch nochmaliges Filtriren durch durchstochenes Schreibpapier. Behufs vollständigen Austrocknens bringt man das Quecksilber noch über concentrirte Schwefelsäure oder frisch geglühtes Chlorcalcium unter die Glocke einer Luftpumpe, wo es nach dem Evacuiren nach Verlauf einiger Stunden vollständig trocken wird, wenn die Quecksilberschicht in dem Glasgefäße über der Schwefelsäure höchstens 1 Centimeter dick ist. Schließlich wird das Quecksilber, wenn nöthig, noch einmal durch glattes durchstochenes Schreibpapier unter einer Glasglocke über Chlorcalcium oder concentrirter Schwefelsäure und zwar gleich in das zur Aufbewahrung bestimmte, gut gereinigte und getrocknete Gefäß filtrirt.

---

VIII. *Beiträge zur Mikromineralogie;*  
*von Dr. A. v. Lasaulx.*

**Z**ur Kenntniss der petrographischen Constitution der Gesteine hat sich die Untersuchung von Dünnschliffen immer mehr als ein nützliches und nothwendiges Hülfsmittel herausgestellt. Bei der Untersuchung der vulkanischen Gesteine von Centralfrankreich, die ich seit meinem Aufenthalte daselbst im Jahre 1867 unternommen habe (s. Leonhard. Jahrb. 1869, 70, 71), war daher die Darstellung von Dünnschliffen aller untersuchten Gesteine eine wesentliche Arbeit. So bin ich denn in den Besitz einer grösseren Zahl von Präparaten von Laven, Basalten, Trachyten, Phonoliten u. a. Gesteinen jenes Gebietes gekommen. Wenn im Allgemeinen dieselben bis jetzt nur in der Weise Verwendung gefunden haben, daß sie im Verein mit chemischer Analyse die grösstentheils nur ungenau bekannten und bestimmten reichen Varietäten dieser Gesteinsklassen der Auvérgne präcisiren sollten, so wurden dabei doch selbstverständlich eine Reihe von Beobachtungen verschiedener Art gemacht, die wenn sie auch nicht alle den Anspruch der Neuheit machen können, doch der Mittheilung deshalb werth erscheinen, als gerade auf dem Gebiete der Mikromineralogie die Detailbeobachtungen kaum reichlich genug werden können. Möge daher im Nachstehenden eine auf diese Beobachtungen gegründete Betrachtung Stelle finden.

Durch die Arbeiten Vogelsang's<sup>2)</sup> wurde neuerdings das Interesse auf eine Seite der mikroskopischen Beobach-

1) In der letzten Zeit habe ich Gesteinspräparate durch Voigt und Hochgesang in Göttingen anfertigen lassen und kann die sorgfältige und geschickte Ausführung nur sehr empfehlen.

2) Vogelsang: *Sur les cristallites*; *Archive néerlandaise* T. V, 1870. Der zweite Theil dieser Arbeit ist mir noch nicht bekannt geworden. Vgl. Vogelsang über die mikroskop. Structur der Schlacken. *Pogg. Ann.* Bd. CXXI, S. 101.

tung  
wend  
liten  
Arbei  
dene  
sten  
und d  
berg  
die d  
mit K  
geht  
I  
setzte  
zuerst  
einer  
kopes  
suchte  
zu er  
Kugel  
sten  
seine  
tion  
Hiera  
auf d  
basirt  
dem  
einem  
in Ku  
Unter  
gen v  
blei  
Textu  
wicke  
Bildu

1) P

2) P

3) P

tung gelenkt, die, wenn auch nicht zuerst von ihm angewendet, so doch in seinen neuesten Studien über Krystalliten neue und wesentlichere Resultate verspricht, als frühere Arbeiten ähnlicher Art. Schon seit langem hatten verschiedene Forscher es versucht, die Krystallbildung in ihren ersten Anfängen durch mikroskopische Hülfe zu belauschen und dabei verschiedene Wege eingeschlagen. Schon Ehrenberg <sup>1)</sup> hatte am Kochsalz den Beginn der Krystallisation, die dort mit sechsseitigen Tafeln, der Form des Kochsalzes mit Krystallwasser, anfängt und dann in Würfelform übergeht beobachtet.

Bald nachher hat Frankenheim <sup>2)</sup> seine lange fortgesetzten Studien über Krystallogenesie begonnen, wobei er zuerst die Krystallisation im Werden an einem Tropfen einer Salzlösung, die er auf den Objectträger des Mikroskopes brachte, zu erkennen suchte. In einer späteren Arbeit suchte er noch nachzuweisen, daß wo überhaupt eine Form zu erkennen sey, sich auch schon krystalline Structur zeige. Kugel-Cylinder- und Blasenform finde sich an den kleinsten Theilchen amorpher Körper niemals. Jedoch bieten seine Untersuchungen über Amorphismus und Krystallisation uns für die eigene Betrachtung nichts wesentliches. Hieran schlossen sich die Versuche Link's <sup>3)</sup>, die zunächst auf der auch schon von Ehrenberg gemachten Erfahrung basirten, der das Aussehen mehrerer Niederschläge unter dem Mikroskope beschrieben und gezeigt hatte, daß sie in einem Zustande unbestimmter Gestalt sich abscheiden, als in Kugeln, Ringen, Stäben usw. Link dehnte nun seine Untersuchungen weiter aus und beobachtete an Niederschlägen von kohlensaurem Kalk, kohlensaurem Bleioxyd, Chlorblei usw. die aus einem solchen kein Zeichen krystalliner Textur zeigenden, formlosen Niederschlag nachher sich entwickelnden, immer vollkommener werdender krystalliner Bildungen. Die Schlüsse, die Link aus seinen Versuchen

1) Pogg. Ann. Bd. XXXVI, S. 240.

2) Pogg. Ann. Bd. XXXVII, S. 516.

3) Pogg. Ann. Bd. XLVI, S. 258.

gezogen hat, sollten im Wesentlichen Haüy's Ansicht, daß die Krystalle Gebilde aus ursprünglich gebildeten kleinen Krystallen seyen, widerlegen, was jedoch nicht ganz zutreffend erscheint, da Haüy Zustände, die der Annahme von Krystallform vorangehen können, nicht im Auge hatte. Link's Ansicht, daß die Festigkeit der Materie erst mit der Krystallisation entstehe, ist durchaus falsch. Mit der Frage über den Zustand, in dem unkrystalline Niederschläge sich bilden, hat Mitscherlich <sup>1)</sup> sich befaßt. Harting <sup>2)</sup> hat eine ausgedehnte mikroskopische Untersuchung über die verschiedene Form der Niederschläge angestellt und dabei unter anderen die folgenden Sätze aufgestellt: »Die Krystallisation eines Niederschlages ist immer ein primitiver Act. Aus einem langsam entstehenden Niederschlag bilden sich größere Krystalle, aber diese bilden sich nur dann, wenn der auf diese Weise entstehende Niederschlag primitiv krystallin ist«. Gegen diese Sätze wandten sich vorzugsweise die Untersuchungen von Marchand <sup>3)</sup>. Er machte darauf aufmerksam, daß sich die kleinen Kugeln solcher Niederschläge oft perlschnurartig aneinanderreihen und fand, daß das chlorisatinsäure Bleioxyd in Gestalt von gelben Kugeln fällt, die sich in kurzer Zeit in hochrothe mikroskopische Krystalle verwandeln. Während der Bildung derselben sieht man keine Art von Bewegung an den Kugeln, aber zwischen jeder angefangenen Gruppe von feinen Krystallen und dem noch unkrystallisirten Theil einen kleinen Abstand, in welchem die Flüssigkeit frei von Kugeln oder Krystallen ist. Marchand hat außerdem, und dies sei hier beiläufig bemerkt, die Bildung der Krystalle von saurem chromsaurem Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd unter dem Mikroskope beobachtet und gefunden, daß sich bei einem hinzugekommenen, schon vollkommenen, kleinen Krystall keine Abstumpfungsoberflächen allmählig bilden, sondern daß umgekehrt viele und im Verhältniß zum Volum des Krystalls

1) Pogg. Ann. Bd. XXXIX, S. 405.

2) *Bullet. de Sc. phys. en Néerlande* 1840, p. 287.

3) *Journ. f. prak. Chemie*, Bd. XXIII, S. 460.

große  
getroff  
daß s  
unglei  
dann  
und v

Ku  
gen ü  
kleine  
der A  
dann  
stalli  
einen  
Kryst  
Bei sp  
baren  
wenn  
stallis  
Gelati  
den,  
Wenn  
tur de  
tur un  
hängt,  
Hier f  
im Kr  
die Sch  
alle V  
Ferner  
achtung  
kamp  
an, di  
achtet  
mag h

1) Co

2) A.

Pogg

große Abstumpfungsf lächen an denjenigen Krystallembrionen getroffen werden, von denen er es für wahrscheinlich hält, daß sie von der Zusammenlegung mehrerer Embryonen von ungleicher Ausbildung herrühren. Während der Krystall dann auswächst, verkleinern sich die Abstumpfungsf lächen und verschwinden zuletzt gänzlich.

Kuhlmann <sup>1)</sup>, der ebenfalls verschiedene Untersuchungen über Krystallogenesi s anstellte, leitet die Verwandlung kleinerer oder mikroskopischer Krystalle in größere von der Anziehung gleichartiger Molecüle ab, welche besonders dann wirksam wird, wenn die kleinsten Theilchen der krystallisirten Substanz durch Schmelzung oder Befeuchtung einen gewissen Grad von Beweglichkeit erhalten. Dieses Krystallisationsbestreben ist für ihn die *force crystallogénique*. Bei späteren Versuchen gelang es ihm, aus wohlkrystallisirbaren Substanzen z. B. schwefelsaurem Zinkoxyd: Magnesia, wenn die verdünnten Lösungen durch Stoffe, welche die Krystallisation mechanisch hemmen: Metalloxydhydrate, Gummi, Gelatine verdickt und auf polirte Flächen aufgetragen wurden, strahlige, dendritische Krystallisationen zu erhalten. Wenn die Krystallbildung schnell erfolgt, was von der Natur des Salzes, der Concentration der Lösung und der Natur und Menge der beigemengten hemmenden Substanz abhängt, so bilden sich sogleich einzelne Krystallgruppen. Hier finden wir den ersten Versuch, die Uebergangsstadien im Krystallisationsproceß dadurch sichtbar zu machen, daß die Schnelligkeit, mit der sonst die Krystallisation erfolgt, die alle Wahrnehmungen ausschließt, künstlich gehemmt wird. Fernere Mittheilungen über angestellte mikroskopische Beobachtungen über Krystallbildung haben wir noch von Tellkamp <sup>2)</sup>. Auch er wendet Tropfen gesättigter Lösungen an, die er auf einer Glasplatte unter dem Mikroskope beobachtet. Aus den allgemeinen Erfahrungen, die er gewann, mag hier nur hervorgehoben werden, daß er es schwierig

1) *Compt rend.* LVII, 1036.

2) A. Tellkamp, *physic. Studien*, Hann. Rümpler 1854.

Poggendorff's Annal. Bd. CXLIV.



find, den eigentlichen Anfang einer Entstehung wahrzunehmen, da man meist die Krystalle erst bemerkt, wenn sie schon bestimmt ausgeprägte Formen zeigen. Betrachtet man aber völlig durchsichtige Stellen der Flüssigkeit bei scharfer Vergrößerung sehr aufmerksam, so nimmt man zuerst kleine, gestaltlose, graue Punkte wahr, die sich erweitern, durchsichtig werden und nun bald zu der scharf begränzten Figur des Krystalles sich umwandeln (die inneren Bewegungen in der Flüssigkeit scheinen ihm vorherrschend mechanischer Natur zu seyn und seyen wohl der Adhäsion zuzuschreiben). Bei den verschiedenen Stoffen, die er beobachtete, sind natürlich die Erscheinungen verschieden. Die Wahrnehmung eines directen Ueberganges aus formlosen, aber schon mit hellem Kern und deutlicher Umrandung versehenen Gestalten zu vollendeten Krystallen zeigte sich am besten bei einer gesättigten Alaunlösung. Bei salpetersaurem Silberoxyd erscheinen einzelne sich bildende Blätter gezackter Krystallisationen aus kleinen gerundeten Körperchen zusammengesetzt. Diese in gerader Linie gelagert, ließen es fast so erscheinen, als ob die Krystallisation eine Folge der Anordnung kugelförmiger Partikelchen sey. Gerade diese Punkte der Tellkampfschen Beobachtungen habe ich hervorgehoben, weil sie mit den später anzuführenden eigenen Beobachtungen zusammenhängen. Tellkampf würde gewiß eine Reihe viel ausgesprochener Erscheinungen erhalten haben, wenn er, wie es Kuhlmann und Vogelsang gethan, ebenfalls seinen Lösungen die zu schnelle Krystallisation hemmende Stoffe zugesetzt hätte. H. Reinsch hat mikroskopische Beobachtungen über Krystallbildung veröffentlicht (N. Jahrb. f. Pharm. XXIII), die nichts wesentliches für uns enthalten.

An die Untersuchungen von Link knüpfen direct die neueren Arbeiten Vogelsang's über die interessante Frage der Krystallogenesen an.

Er verbindet mit dem Experiment die Untersuchungen künstlicher und natürlicher aus dem Schmelzfluß erstarrter Glasmassen. Ohne eines näheren auf seine Versuche ein-

zuge  
werd  
hat,  
sirte  
selbs  
defin  
antel  
mit  
Can  
starr  
Nam  
sich  
mine  
steh  
nach  
dort  
sich

I  
ten

1) F  
ac  
te  
sä  
sig  
ke  
F  
di  
So  
di  
K  
tu  
sc  
st  
d  
fe  
di  
st  
K  
in



zugehen, möge nur das als wesentliches Resultat mitgetheilt werden, daß er einen antekrystallinen Zustand beobachtet hat, aus dem der directe Uebergang in deutlich individualisirte Krystalle stattfindet; wemgleich ihm der Uebergang selbst nur als ein einziger, plötzlicher und nicht näher zu definirender Moment erschien. Die verschiedenen Formen antekrystalliner Bildungen, wie er sie in den Versuchen mit in Schwefelkohlenstoff gelöstem Schwefel, dem er im Canadabalsam einen die Krystallisation hemmenden und erstarrenden Stoff beigab, gefunden hat, belegt er mit dem Namen Globuliten, Longuliten, Margariten <sup>1)</sup> und wendet sich nachher dazu, in künstlichen Gläsern, Schlacken und mineralischen Bildungen, in denen wesentlich gleiche Entstehungsbedingungen vorhanden gedacht werden konnten, nach den Analogien dieser Formen zu forschen, wie sie dort in gleicher Weise wie bei seinen Experimenten erstarrt sich finden mußten.

In Uebereinstimmung mit einigen der vorher angeführten Beobachtungen, besonders mit denen von Marchand,

- 1) Dr. Weifs hat im zweiten Hefte dieser Annalen 1871 eigene Beobachtungen über die Vogelsang'schen Krystalliten mitgetheilt. Die interessanten Erscheinungen in den Versuchen mit Schwefel bestätigt er sämmtlich, nur glaubt er, daß die Globuliten, Margariten wirkliche Flüssigkeitstropfen seyen, während er die Longuliten als erste Krystalliten erkennt. Da sich seine Einwürfe im wesentlichen auf die Deutung der Formen in den Schwefelversuchen beschränken und er selbst sagt, daß die Namen Globulite usw. für wirkliche Erstarrungsproducte, wie in Schlacken, mit Recht Anwendung finden können, so scheinen mir für die hier von mir mitgetheilten Beobachtungen, die nur wirklich feste Körper zum Gegenstand haben, keine Folgerungen aus den Beobachtungen von Weifs gezogen werden zu können. Um so mehr aber scheinen mir die Uebergangsformen, für die auch ich den Namen »Krystalliten« beibehalte, dennoch die Annahme eines wirklichen vermittelnden Zustandes zwischen amorphen und krystallinen Körpern zu rechtfertigen. Darin stimme ich gerne mit Weifs überein, daß in der That die Versuche mit Schwefellösung allein nicht geeignet sind, diese Frage zu entscheiden. Was die von Vogelsang beobachteten Höfe um die Kugeln angeht, die auch Weifs beschreibt, so finden sich diese schon in der angeführten Arbeit von Marchand erwähnt.

Tellkampf und Vogelsang erscheint es jedenfalls wahrscheinlich, daß solche antekrystallinen Uebergangsformen, die einerseits ihre Gränze in den übersättigten Tropfen, andererseits in fertigen Krystallen finden, mehrfach in Gesteinen gefunden werden können, die feurigflüssiger Entstehung sind. Die Gränze solcher Formen, die wir unter dem gemeinsamen, beibehaltenen Namen »Krystalliten« bezeichnen wollen, ist nach beiden Seiten hin schwer zu bestimmen. Zunächst ist schon der Nachweis nicht leicht, daß z. B. die Longuliten Vogelsang's eine übereinstimmende chemische Constitution besitzen, wie die von ihm erkannten deutlichen Krystallisationen. Nach den fertigen Krystallen hin ist gleichfalls die Gränze schwer zu ziehen, und so bedarf es denn immer noch ganz besonderer Verhältnisse und charakteristischer Anzeichen, die es klar machen, daß wir in dem einen Falle einen Krystalliten d. h. also eine Uebergangsform zum Krystall, gewissermaßen einen Embryonalkrystall, aber in etwas anderem Sinne als diesen Ausdruck Marchand gebraucht, vor uns haben, im anderen Falle einen bereits vollkommen besonders auch durch die polyëdrische Gestalt individualisirten Krystall. Die Beobachtungen, die ich zu machen Gelegenheit hatte, und die hier einschlagen, mögen also nur dazu dienen, den Formenreichtum solcher Fälle zu vermehren, in denen wir es ganz gewiß noch nicht mit ausgebildeten Krystallen, sondern mit den ersten Anfängen der Krystallisation zu thun haben. Denn wenn es auch nicht möglich erscheint, directe Schlüsse über den eigentlichen ersten Bildungsact des Krystalls überhaupt daraus zu gewinnen, so läßt sich doch immer mehr ein Zusammenhang zwischen Krystall und solchen antekrystallinen Formen und eine fortschreitende Entwicklung der letzteren zum ersteren erkennen und feststellen.

Zuerst sollen hier einige eigenthümliche Bildungen in künstlichen Gläsern besprochen werden. In einem braunen, durchsichtigen, trefflich muschlig brechenden Glase, welches in den Schlacken des Neusser Hochofens vorkommt, finden sich zunächst wohl ausgebildete, weißgrüne Krystalle von

Homi  
oder  
In D  
Text  
okta  
stall  
aber  
denn  
eine  
einer  
mitel  
Fig.  
zu l  
reich  
und  
pfen  
terse  
Ränd  
ren  
sech  
auch  
ents  
rund  
gung  
pire  
noch  
wird  
hält  
For  
solch  
men  
Wir  
als I  
daß  
hex  
An  
kran

Humboldtilith, mit der Flächencombination  $\infty P \infty$  und  $0P$  oder auch die pyramidale Endigung  $P$  mit diesen Flächen. In Dünnschliffen zeigen diese Krystalle eine eigenthümliche Textur. Im Innern des Krystalls befindet sich allemal ein oktaëdrisch geformter Kern und nun besteht der ganze Krystall aus feinen, parallel geordneten Fasern. Nun scheinen aber Durchwachsungen mehrerer Individuen vorzukommen, denn in einigen solcher Krystalle zeigte diese Fasertextur eine deutliche, radiale Anordnung und es kamen sogar in einer solchen zwei auf Zwillingsverwachsung hindeutende miteinander verbundene oktaëdrische Kerne vor. Siehe Fig. 13 Taf. III. Diese Krystalle von Humboldtilith sind bis zu 1 Linie groß. Aufser ihnen erscheinen aber noch zahlreiche mikroskopisch kleine Bildungen von dunkler Farbe und verschiedener Form. Die einfachsten sind runde, tropfenähnliche Gestalten, von Poren dadurch trefflich zu unterscheiden, daß sie keine so starken, wenn auch scharfen Ränder haben (Fig. 14). Diese runden Formen combiniren sich zunächst untereinander zu zweien, dreien, vieren, sechsen und mehreren zu anscheinend unregelmäßigen aber auch zu regelmäßigen Gruppen, so daß dadurch Formen entstehen, wie sie in Fig. 14 dargestellt sind. Zahlreiche runde oder kurz stabförmige, ohne Zweifel aus der Vereinigung mehrerer runder Gestalten gebildete Krystalliten gruppiren sich zu sternförmigen Figuren, wobei häufig der Stern noch an dem einen Ende eines Stäbchens erscheint. Oft wird das Centrum eines solchen Sternes durch eine im Verhältniß zu den radial stehenden Krystalliten große, runde Form gebildet. Durch die Aneinanderlagerung zahlreicher solcher Kügelchen und Stäbchen entstehen endlich vollkommen dendritische, farrenkrautähnliche Figuren, wobei die Winkel in denen die Verzweigungen aneinanderstoßen meist als Rechte erscheinen (Fig. 15). Jedoch ist es bemerkenswerth, daß die Art der Gruppierung dieser Krystalliten auch auf das hexagonale System in einigen Formen hinzudeuten scheint. An der Spitze einer seitlichen Fieder einer solchen farrenkrautartigen Verwachsung oder am Scheitel findet sich oft

noch ein selbstständiger Stern angesetzt. Uebrigens läßt keines der kleinen Theilchen, die diese Aggregate bilden, eine polyëdrische Form erkennen, es sind alle nur runde oder etwas in die Länge gezogene ovale oder cylinderförmige Gestalten. Es bedarf bei der Kleinheit derselben schon einer starken Vergrößerung (8 — 900) um die Zusammensetzung solcher, bei schwacher Vergrößerung nur als schöne Sterne erscheinenden Aggregate zerlegen zu können. Wenn sich in der Anordnung unter ganz bestimmten Winkelverhältnissen schon deutlich die krystallogenetische Kraft in diesen Gebilden äußert, scheint sie doch nicht im Stande gewesen zu seyn, einem einzigen der kleinen Theile eine wirkliche polyëdrische Krystallgestalt zu geben, während in demselben Glase in den wohlausgebildeten Krystallen des Humboldtith dieses vollkommen der Fall war. Die kleinen Uebergangsformen, die auch gewiß nichts mit dem Humboldtith gemein haben, konnten sich ohne Zweifel erst später ausscheiden, als die Erstarrung des Magmas bereits soweit fortgeschritten war, daß die Krystallisation nicht mehr über die alleranfänglichsten Formen hinauskam. Darin liegt also der glückliche Umstand, der es uns möglich macht, hier die Uebergänge aus der nicht krystallinen Form zum Krystall fast stufenweise angedeutet zu finden.

In einem dunkel violetten, vollkommen durchsichtigen Glase von sehr basischer Zusammensetzung ( $\text{SiO}_2 = 38,50$   $\text{M}_2\text{O}_3 = 13,90$   $\text{CaO} = 46,75$ ), welches bei den Versuchen auf trockenem Wege im Laboratorium des Etablissement Cockerill zu Seraing in Belgien erhalten wurde, finden sich ebenfalls weiße Krystalle von Humboldtith von derselben Flächencombination wie in der vorhergehenden Schlacke und von gleicher fasriger Textur. Aufser diesen erscheinen in einzelnen Theilen des Glases angehäuft, in anderen nur spärlich, seltsame Gebilde, dadurch charakterisirt, daß von einem runden schwarzen Tropfen haarähnliche Fäden radial nach allen Seiten hin ausgewachsen sind. Es zeigen sich solche Tropfen mit einem Haar, diese nehmen zu und endlich ist dann der Tropfen rundum dicht von solchen

Haare  
bieten  
salte  
ersche  
zen u  
schein  
ten z  
hier  
Form  
bei st  
röhren  
jeden  
auch  
Ausse  
In  
Schla  
der a  
Stäbe  
Fig. 1  
geln,  
falls  
Z  
komm  
glied  
er si  
Stoll  
selbe  
gebil  
Form  
Zink  
wach  
ersch  
des  
ten  
sind  
geko  
kan

Haaren umgeben. Fig. 16 Taf. III. Manche dieser Formen bieten Aehnlichkeit mit den in der Grundmasse einiger Basalte von Zirkel beschriebenen Trichiten, wieder manche erscheinen durchaus ähnlich den Schwärmsporen der Pflanzen und mögen, wo sie etwa in natürlichen Gebilden erscheinen, leicht Veranlassung geben, für Organismen gehalten zu werden, eine Verwechslung, die glücklicherweise hier vollkommen unmöglich ist. Nur an wenigen dieser Formen waren zwischen den feinen Haaren, die sich auch bei starker Vergrößerung nur als einfache Striche zeigten, röhrenförmige Glieder eingeschoben. Diese Bildungen sind jedenfalls kleine Sphärolithe ganz ähnlich den in Schlacken auch vorkommenden größeren kugelförmigen, radialfasrigen Ausscheidungen.

In einem dunkel grünbraunen Glase, welches mit den Schlacken des Hochofens zu Sclessin fällt, erscheinen wieder andere Formen. Hier sind es einfache, äußerst kleine Stäbchen, die zahlreich durch das Glas zerstreut liegen. Fig. 17. Daneben erscheinen schwarze undurchsichtige Kugeln, wahrscheinlich metallisches Eisen, an denen aber ebenfalls Ansätze zur Krystallbildung wahrzunehmen sind.

Zum Vergleiche mit den in dem Neusser Glase vorkommenden Verwachsungen wurden ausgezeichnete, feingegliederte, farrenähnliche Bildungen eines Zinkrauches, wie er sich in den Vorlagen der Muffelöfen auf Birkengang bei Stolberg verdichtet, unter dem Mikroskope betrachtet. Dieselben zeigten eine wirklich auffallende Combination wohlgebildeter hexagonaler und unbestimmter runder und ovaler Formen, wie dieses in Fig. 18, wo der Arm eines solchen Zinkwedels, die übrigens reich gefiedert und vielfach verwachsen sind, dargestellt ist. Die hexagonalen Täfelchen erscheinen meist an den Endigungen der Seitennerven oder des Hauptnervs der einzelnen Fieder, während an den Seiten der Nerven die rundlichen Formen sich anlagern. Diese sind aber nicht zur Annahme einer polyëdrischen Gestalt gekommen, wozu es ihnen nicht etwa an Raum fehlte. So kann man dieselben nicht als Deformitäten ansehen, nein

es sind wieder antekrystalline Formen, aus denen, wenn die Umstände günstig sind, vollkommene Krystallformen sich herausbilden können, die aber in so fern schon im Bereiche krystallographischer Gesetze sich befinden, als sie gesetzmäßige Gruppierungsverhältnisse zeigen.

Als ein vollkommener Uebergang zu den Gesteinen kann eine Schlacke angesehen werden, die ebenfalls auf dem Hochofen zu Sclessin fällt und die bei gelbgrauer Farbe schon im Aeufsern eine vollkommen steinige, kryptokrystalline Structur zeigt. Im Dünnschliffe zeigt sich das noch deutlicher, sie erscheint im wesentlichen aus einem weissen, prismatischen und einem dunkelgrüngelben Bestandtheile zusammengesetzt, die so dicht in einander gewachsen erscheinen, dafs kaum hier und da Spuren einer Grundmasse zu erkennen sind. Die weissen Krystalle erscheinen in ziemlich gut ausgebildeten Prismen oder vierseitigen Querschnitten. Eine Endigung ist an den prismatischen Formen nicht, wohl aber eine deutliche Spaltbarkeit, senkrecht auf der Längsrichtung des Prismas, also etwa basisch, zu erkennen. Die Krystalle wirken recht deutlich auf das polarisirte Licht, indem sie in einfachen Farben wandeln, dadurch sind sie deutlich von den Parthien glasiger Grundmasse zu trennen. Häufig erscheinen 3 oder 6 solcher Krystalle unter hexagonalen Winkeln an einander gelagert, so dafs man daraus auf den hexagonalen Charakter der Prismen selbst schliessen könnte. Zwischen den weissen Krystallen erscheint der grüngelbe Bestandtheil meist in dichten Aggregaten, die den freien Raum zwischen den weissen Krystallen erfüllen, hin und wieder eine Annäherung an prismatische aber auch ganz unregelmäßige Gestalten zeigend. Dort, wo es möglich wird, diese Aggregate zu entwirren, zeigen sich krystalline, nadelförmige oder vorherrschend dendritische Verwachsungen, die in ihren Details alle Formen wiederfinden lassen, wie wir sie in Fig. 14 Taf. III dargestellt sehen. Der Bau der Dendriten ist ein viel complicirter und liegen sie so dicht in einander geschoben, dafs sie wie ein vollständiges Netzwerk gestrickt erscheinen

(die Ve  
zu sey  
solche  
achtung  
deutlic  
len od  
sind.

Bei  
zurück  
nehmen  
Dünns  
Basalt  
unmitt  
Sinne  
so da  
mit sc  
sonder  
der M  
verein  
sigkeit  
schon  
ziehen  
Natur  
Richte  
vollko  
nun d  
tracht  
vulkan

V  
Kryst  
türlich  
sucht  
außer  
scheid  
gegen  
Perlit  
Stäbe



(die Verwachsungswinkel erscheinen auch hier überall Rechte zu seyn). In den weissen Prismen erscheinen zahlreiche solche Parthien eingewachsen und gerade dort ist ihre Beobachtung am vortheilhaftesten. Allenthalben aber ist recht deutlich wahrzunehmen, wie sie nur aus runden und ovalen oder länglichen winzigen Körnchen zusammengesetzt sind.

Bei schwacher Vergrößerung, wo die Dendritenform zurücktritt und nur mehr ein krystallines Gewirre wahrzunehmen ist, erscheint die Structur dieser Schlacke im Dünnschliffe gar nicht so unähnlich der Structur einiger Basalte. In dem grüngelben Bestandtheile erscheint es fast unmittelbar, daß eine Umbildung im krystallographischen Sinne formloser Theile in gesetzmäßig geformte stattfindet, so daß der eigentliche Anfang einer Krystallisation nicht mit schon krystallographisch geformten Theilchen beginnt, sondern einfach darin besteht, daß gleichgeartete Theilchen der Masse, die in nächster Nähe aufeinander wirken, sich vereinigen, zuerst zu einem größeren Tropfen in der Flüssigkeit, indem die Summe der wirksamen Eigenschaften nun schon kräftig genug ist auch andere größere Theile anzu ziehen, lagern sie sich nach dem Gesetze ihrer chemischen Natur an einander und nehmen daher nach verschiedenen Richtungen und bestimmten Winkelverhältnissen zu, endlich vollkommen polyëdrische Gestalten bildend. Gehen wir nun dazu über einige Formen in den Kreis unserer Betrachtung zu ziehen, die wir in natürlichen Gläsern und in vulkanischen Gesteinen gefunden haben.

Vollkommen frei von Einschlüssen, die den Beginn einer Krystallisation erkennen lassen, erscheint unter vielen natürlichen Gläsern, die ich im Dünnschliffe bereits untersucht habe, nur der böhmische Bouteillenstein, in dem außer zahlreichen Dampfporen sonst keine Spur einer Ausscheidung vorhanden ist. Reich an Krystalliten sind hingegen die Obsidiane und Perlite. In einem Perlit aus einem Perlitporphyr der Auvergne erscheinen zahlreiche, kleine Stäbchen ganz ähnlich denen in dem Glase von Sclessin.



Es kommen dabei auch rundliche Formen vor, Verwachsungen mehrerer Stäbchen, Durchkreuzungen, u. a. wie in Fig. 19 Taf. III dargestellt sind.

In der Glasmasse, die die Grundmasse der vulkanischen Gesteine bildet und die als solche, wenn auch nicht in allen Fällen, so doch in den meisten, unter dem Mikroskope deutlich erkannt werden kann und die ohne Zweifel als der übrig gebliebene nicht zur Krystallisation gelangte Theil des vulkanischen Magma's anzusehen ist, finden sich ebenfalls mannichfache Formen der Krystalliten. Wenn sie uns dort aber weniger deutliche Bilder erkennen lassen, so liegt das eben nur daran, daß wir die Grundmasse der Gesteine in Dünnschliffen selten so hell und deutlich erhalten, wie beispielsweise einen Feldspathkrystall. Der geeignete Ort, wo wir analoge Erscheinungen am besten finden werden, ist in den hellen Krystallen der Dünnschliffe vor allem den Feldspathen, die sich in der That in einigen Fällen auffallend reich an solchen Krystalliten zeigen. Hier kann es uns einstweilen übrigens nicht interessieren, zu wissen, in welchen Krystallen sie am häufigsten sind und möchte sich darüber schwer bestimmtes sagen lassen; erscheinen sie doch in den Feldspathen eines und desselben Gesteins einmal recht reichlich, das anderemal nur selten. Das können wir hier also unberücksichtigt lassen, nur der Formenwechsel für die Krystalliten, gleichgültig wo dieselben vorkommen, ist von Interesse.

In einem schwarzen Porphyry, Melaphyr Brongniart's, — der auf dem Plateau des Croix Morand ansteht, über welches die alte Straße von Norden her in den Mont Dore führt — liegen zahlreiche, weiße Krystalle eines triklinen Feldspathes, die eine so auffallende parallele Lagerung zeigen, daß in ihnen eine treffliche Fluidalstructur schon mit bloßem Auge erkannt werden kann. Die Grundmasse des Porphyrs ist nicht recht deutlich, wenngleich sie an den durchsichtigen Stellen des Schliffes unverkennbar ist. In den Feldspathkrystallen finden sich mannichfache Einschlüsse, darunter vor allem zahlreiche, hellgelbe Krystalliten, die

sich sel  
deutlich  
dann u  
im pola  
farben  
hervor.  
Gestalt  
fach ver  
mehrere  
stalten,  
Glieder  
ihre Läng  
artig h  
rundlich  
kennen  
verschie  
Auch h  
mit Po  
ihre be  
ihre ge  
In  
(Leuco  
in den  
terhalb  
Krystal  
nur lan  
in einz  
nerer  
den län  
aneinan  
wachs  
erkenn  
an. Ni  
Stäbche  
mögen  
Durchk  
so selte

sich sehr scharf von der Masse des Krystalls abheben, und deutlich auf das polarisirte Licht einwirken, was sich selbst dann noch erkennen läßt, wenn sie sehr klein werden: im polarisirten Licht treten sie hell und unabhängig aus der farbenreichen Streifung der lamellar verwachsenen Feldspathe hervor. Bemerkenswerth ist vor allem die tropfenähnliche Gestalt vieler; meist einfache aber auch doppelt und dreifach verwachsene Tropfen. Endlich kommen Combinationen mehrerer Tropfen vor; es erscheinen kurz stabförmige Gestalten, die sich untereinander wieder zu zwei oder drei Glieder zählenden Gruppen vereinigen, indem sie entweder ihre Längsseiten nebeneinander legen oder sich perlschnurartig hintereinander reihen. Uebergänge einiger solcher rundlichen Formen in polyëdrisch begränzte lassen sich erkennen und Gruppen solcher eckigen Krystalliten. Die verschiedenen Verhältnisse sind in Fig. 20 Taf. III dargestellt. Auch hier schützte vor Verwechslung dieser Krystalliten, mit Poren ihre stets scharfe aber nicht starke Umrandung ihre bestimmten Formen, ihre Lichtwirkungen und endlich ihre gelbe Färbung.

In den hellen Feldspathen eines violetten Phonolites (*Leucostine violatre*), der einen wohl charakterisirten Gang in den trachytischen Tuffen im Thale der Doredogne unterhalb *Rigolet bas* bildet, erscheinen ebenfalls zahlreiche Krystalliten, aber von ganz anderer Form. Hier sind es nur lange oft fein nadelförmige Gestalten, bei denen wir in einzelnen Fällen die Aneinanderreihung mehrerer kleinerer Krystalliten zu einem größeren erkennen. Selbst in den längeren Nadeln, in denen die einzelnen, ursprünglich aneinander gefügten, kleineren Formen zu so inniger Verwachsung gekommen, daß sie selbstständig nicht mehr zu erkennen sind, zeigen Durchgänge die alten Begränzungen an. Nicht selten erscheinen auch hier zwei solcher kleiner Stäbchen mit ihren Längsseiten an einander gelegt und mögen kurze, breite Gestalten auf diese Weise entstehen. Durchkreuzungen sind selten, kommen jedoch vor. Nicht so selten ist es, daß in einem größeren Krystalliten dieser

Art einer oder mehrere kleinere eingeschlossen erscheinen. Für alle diese Fälle giebt Fig. 21 Taf. III Abbildungen. Charakteristische schön braun gefärbte in der Form nicht von den vorhergehenden abweichende Krystalliten mögen als Hornblende erkannt werden. Größere Formen dieser Art erscheinen mit einem den Umrissen parallelen helleren Rand umgeben, wie in Fig. 21 Taf. III oben rechts. Dafs die in noch beweglicher Masse schwebenden, selbst aber schon geformten Krystalliten untereinander eine gewisse Anziehung besitzen, wäre es auch nur Adhäsion, zeigen Vorkommnisse, wie in der Mitte der Abbildung, wo an dem Ende einer sehr langen Nadel kleinere runde und längliche Krystalliten anhaften.

Die seltsamsten Formen, sowohl in Bezug auf ihren Bau, als auf ihre Länge, für die keine Analogie in den zahlreichen von mir bereits beobachteten Schliften gefunden wurde, kommen in den Sanidinen eines von mir als Sanidinit beschriebenen Gesteines (Neues Jahrb. 1871 Heft 7) vor, welches sich als Auswürflinge von mehr oder weniger bedeutender Gröfse in den Umgebungen des Bades Mont Dore und im oberen Theile des Vallée de l'Enfer findet. Die Sanidine sind untereinander und mit Hornblende innig verwachsen, sie sind vollkommen wasserhell und durchsichtig. In ihnen erscheinen nun (einzelne schon mit der Lupe sichtbar) auffallend lange, oft durch mehrere Krystallindividuen hindurchsetzende, ebenfalls weisse Krystalliten von verschiedener Form. Die meisten zeigen geradlinige Begrenzungen und wenige auf der Längsrichtung senkrechte Durchgänge; oft ganz ohne diese, einfache, eingliedrige, lange Röhrchen vorstellend. Meist aber bestehen dieselben, sowie diefs auch noch die selbst bei starker Vergrößerung nur haarförmigen Fäden zeigen, aus mehreren Gliedern gleicher Art. In den meisten Fällen läfst sich die Form der einzelnen Theile recht gut erkennen. Es sind aneinandergeriehete runde, ovale oder längliche Gestalten. Dieselben erscheinen zunächst nach einer Richtung aber unregelmäfsig aneinander geschoben, oft krumme und gebo-

gene F  
Taf. III  
bestimm  
ander  
gene B  
dieselb  
nen nu  
mäfsig  
chen z  
die Läng  
mit no  
unten  
die Se  
geradlin  
aneinander  
nen sie  
len ze  
diefs  
mit ein  
wachse  
Längs  
in der  
selten  
ist in  
derselb  
hin lie  
fänge  
Beispi  
men v  
stalten  
sen (K  
schlie  
die w  
Im  
weifse  
len in  
mit F

gene Formen bildend. Solche Verhältnisse sind in Fig. 23 Taf. III rechts dargestellt. Dann erscheinen sie fester und bestimmter an einander gewachsen, gewissermaßen in einander gedrückt, so daß sie geradlinige, oft sogar eingebogene Begrenzungen zwischen sich erhalten. Endlich nehmen dieselben deutlich polyëdrische Formen an und so erscheinen nun solche unregelmäßige vielseitige, aber auch regelmäßig hexagonale Formen mit rundlichen, formlosen Theilchen zusammen. Die oft ganz regelmäßigen oder etwas in die Länge gezogenen Sechsecke erscheinen in Combination mit noch nicht geformten Krystalliten. So ist in Fig. 22 unten eine solche Zusammensetzung abgebildet. Oft sind die Sechsecke verdrückt und verschoben, so daß sie keine geradlinigen Nadeln bilden. Meist aber reihen sich viele aneinander zu sehr langen, geraden Nadeln. Dabei erscheinen sie in zweifacher Weise verwachsen. In einzelnen Fällen zeigen sich die Ecken aneinander liegend, jedoch ist dieß das seltene. Gewöhnlich erscheinen die Sechsecke mit einer der etwas in die Länge gezogenen Seiten verwachsen. So erscheinen auch rundliche Stäbchen mit den Längsseiten schief nebeneinander geschoben, wie in Fig. 22 in der Mitte. In den Sechsecken pflegt eine runde Pore, selten mehrere, vorhanden zu seyn und bemerkenswerth ist in einem Falle eine gewisse symmetrische Anordnung derselben, so daß sie immer in den nach einer Richtung hin liegenden Ecken der Hexagone erscheinen. Auch Anfänge dendritischer Verwachsungen, die sonst in keinem Beispiele bei natürlichen Krystalliten gefunden wurden, kommen vor; rundliche, stabförmige oder auch polyëdrische Gestalten, aber unter bestimmten Winkeln aneinander gewachsen (Fig. 24). In den Sanidinen, die diese Krystalliten einschließen, erscheinen auch ähnlich geformte braun gefärbte, die wohl wieder als Hornblende angesehen werden können.

Im Vergleich zu dem vollkommen dichten Gewirre der weißen Krystalliten sind sie recht selten. An einigen Stellen in den Sanidinen erscheint es so dicht, daß diese wie mit Fäden durchwebt sind. Eine Vorstellung davon mag

die in Fig. 25 gezeichnete Abbildung geben, die einen solchen Sanidintheil bei etwa 150facher Vergrößerung darstellt.

Wollen wir nun versuchen, uns im Ganzen aus den angeführten verschiedenen Formen der Krystalliten einige allgemeine Ansichten\* über dieselben und ihren Zusammenhang mit Krystallen zu entwickeln, wobei die uns bereits zu Gebote stehenden älteren Ansichten über ähnliche Fragen als Grundlage dienen können, so ergibt sich uns zunächst wohl mit ziemlicher Bestimmtheit, daß ein directer Uebergang von krystallographisch gestaltlosen Zuständen der Körper zu Krystallgestalten in der That besteht. Der Anfang einer jeden Krystallisation beginnt mit einer einfachen Aneinanderlagerung nach formloser, aber gleichgearteter Theilchen der Lösung, des flüssigen Magma's oder der Dämpfe, aus denen eine Krystallisation erfolgen kann. Darin stimmen wohl die meisten der angeführten Untersuchungen früherer Forscher überein. Den einfachsten Grund für die Aneinanderlagerung finden wir in gewissen, den Theilchen der Körper innehaftenden und nach Art ihrer molecularen Constitution verschieden modificirten Anziehungen. Wenn nach den Ansichten der modernen Chemie auch die chemische Constitution der Körper wesentlich durch die Annahme einer wechselseitigen Anziehung, einer Cohäsion oder Molecularattraction zwischen gleichgearteten Massenthelchen erklärt werden muß, so können wir also auch hier solche Kräfte, welche die zu Moleculen vereinigten Atome noch über die Grenzen der Moleculen auszuüben vermögen, einem krystallographisch kleinsten Theile, den wir uns endlich vorstellen, zuschreiben, während uns dabei die Zusammenfügung des Körpers aus chemischen Atomen nur in sofern von Bedeutung ist, als die Verschiedenartigkeit molecularer Verkettung unzweifelhaft in engem Zusammenhang steht mit der krystallographischen Anordnung dieser kleinsten Theile, der Embryonen der Krystalle. Wenn wir daher mit Fuchs<sup>1)</sup> den Uebergang eines Körpers aus dem Zustande der Gestaltlosigkeit in den der Ge-

1) Pogg. Ann. XXXIV, 577.

staltung  
dem Na  
sagen  
ziehung  
die Bed  
den ka  
müssen  
Körper  
einand  
lichen  
schiede  
Körper  
diums  
lagerun  
gen Ri  
Glase  
Schless  
trefflic  
eine  
schieb  
chen  
stabfü  
Anein  
gung  
geföh  
chen  
derfü  
durch  
durch  
men  
und  
fügur  
Grad  
in de  
Com  
erfol  
so d

1) I

staltung oder das Erwachen der Krystallisationskraft mit dem Namen: »Transformation« bezeichnen, so würden wir sagen können: die Transformation ist das Resultat der Anziehung der endlichen, kleinsten Theile eines Körpers. Nur die Bedingungen, unter denen eine Anziehung wirksam werden kann, müssen vorhanden seyn, d. h. die kleinsten Theile müssen Beweglichkeit besitzen. »Sind alle Molecüle eines Körpers in einer bestimmten, regelmässigen Weise gegeneinander gestellt und gerichtet, so wird sich auch an endlichen Massen des Körpers eine Verschiedenheit der verschiedenen Richtungen zeigen, mit andern Worten, der Körper erhält die Eigenschaften eines krystallinischen Mediums«<sup>1)</sup>. Für die verschiedenen Formen der Aneinanderlagerung noch formloser Körpertheilchen nach gesetzmässigen Richtungen und Winkelverhältnissen haben wir in dem Glase der neusser Schlacke, dem künstlichen Gesteine von Sclessin, in den Feldspathen aus dem schwarzen Porphyr treffliche Beispiele gefunden. Der Aneinanderlagerung folgt eine Vereinigung der einzelnen Theilchen und damit geschieht der erste Schritt zur Gestaltung. Zwei runde Theilchen vereinigen sich zu einem ovalen, mehrere zu einem stabförmigen usw. in verschiedenster Weise. So wird durch Aneinanderlagerung und Vereinigung, durch Ineinanderfügung, mit einem Worte, auch polyëdrische Form herbeigeführt. Drei wie in Fig. 20 Taf. III oben gruppirte Kugeln vereinigen sich, wenn die Ränder bei der Aneinanderfügung sich abplatteten, zu einem Hexagon. Nicht nur durch die innere Gestaltungskraft, sondern in der That durch die Aneinanderlagerung bilden sich bestimmte Formen aus, wie dieses sich z. B. bei den Krystalliten in Fig. 22 und 23 zeigt. Die verschiedenen Arten der Aneinanderfügung sind dort gleichfalls zu erkennen, der vollkommenste Grad derselben besteht bei den uns vorliegenden Formen in den dendritischen Gestalten. Wie aber nun durch die Combination einer in den verschiedensten Raumrichtungen erfolgenden Aneinanderlagerung und innigen Vereinigung, so dafs die ursprüngliche Begränzung verschwindet, jede

1) Lothar Meyer, moderne Theorie der Chemie S. 118.



denkbare Krystallgestalt entstehen kann, scheint nicht schwer einzusehen. Die Aneinanderlagerung in drei aufeinander senkrechten Richtungen bei gleicher Anziehung in den drei Richtungen ergibt die Würfelform, ist die Anziehung stärker in der einen Richtung, so resultirt eine quadratische Säule.

Die Schnelligkeit der Gruppierung ist, wie dieses sich sowohl in den Vogelsang'schen Versuchen, als auch bei Tellkampf, Marchand u. A. zeigte, abhängig von dem Medium, in dem die Krystallisation erfolgt, sie wird in der Regel aber so schnell erfolgen, daß uns die Uebergänge nicht sichtbar werden können. Aber wenn auch eine plötzliche, gleichzeitige Krystallisation einer ganzen Masse erfolgt (wie dafür ja Beispiele bekannt sind), so sind doch den kleinsten Massentheilen entsprechend auch kleinste Zeitunterschiede in der Bildungsfolge vorhanden, wenn sie auch unserer Wahrnehmung entgehen. Nur unter besonders günstigen Verhältnissen, wenn die Erstarrung des Magmas, in dem die Krystalle sich ausscheiden, so schnell geschieht, daß nur die Anfangsformen der Transformation zur Erstarrung kommen oder wo die Krystallisation irgendwie verzögert und gehemmt wird, wie es in künstlichen Gläsern und Schlacken und in natürlichen vulkanischen Gläsern und Gesteinen der Fall ist, können daher füglich solche Formen erwartet und gefunden werden.

Dem Umstand, daß sie sich mir bei meinen mikroskopischen Studien in solchen Gesteinen boten, ist auch diese Betrachtung zuzuschreiben, der ich keinen weiteren Werth beilege, als den, einige neue Formen der Krystalliten kennen gelehrt und dadurch die Reihe der Uebergänge zu vollkommener Krystallform vervollständigt zu haben.

Bei den mikroskopischen Gesteinsstudien aber sind noch andere Verhältnisse der Beachtung werth erschienen. So bietet sich manches Interessante, wenn man die Verwitterungserscheinungen verfolgt und auch darüber werde ich in der Folge eine Mittheilung machen.